

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR
GUY MATTEUDI
INGÉNIEUR INSA

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des propriétés photoconductrices du sulfure de cadmium

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23 avril 1965 devant la Commission d'examen

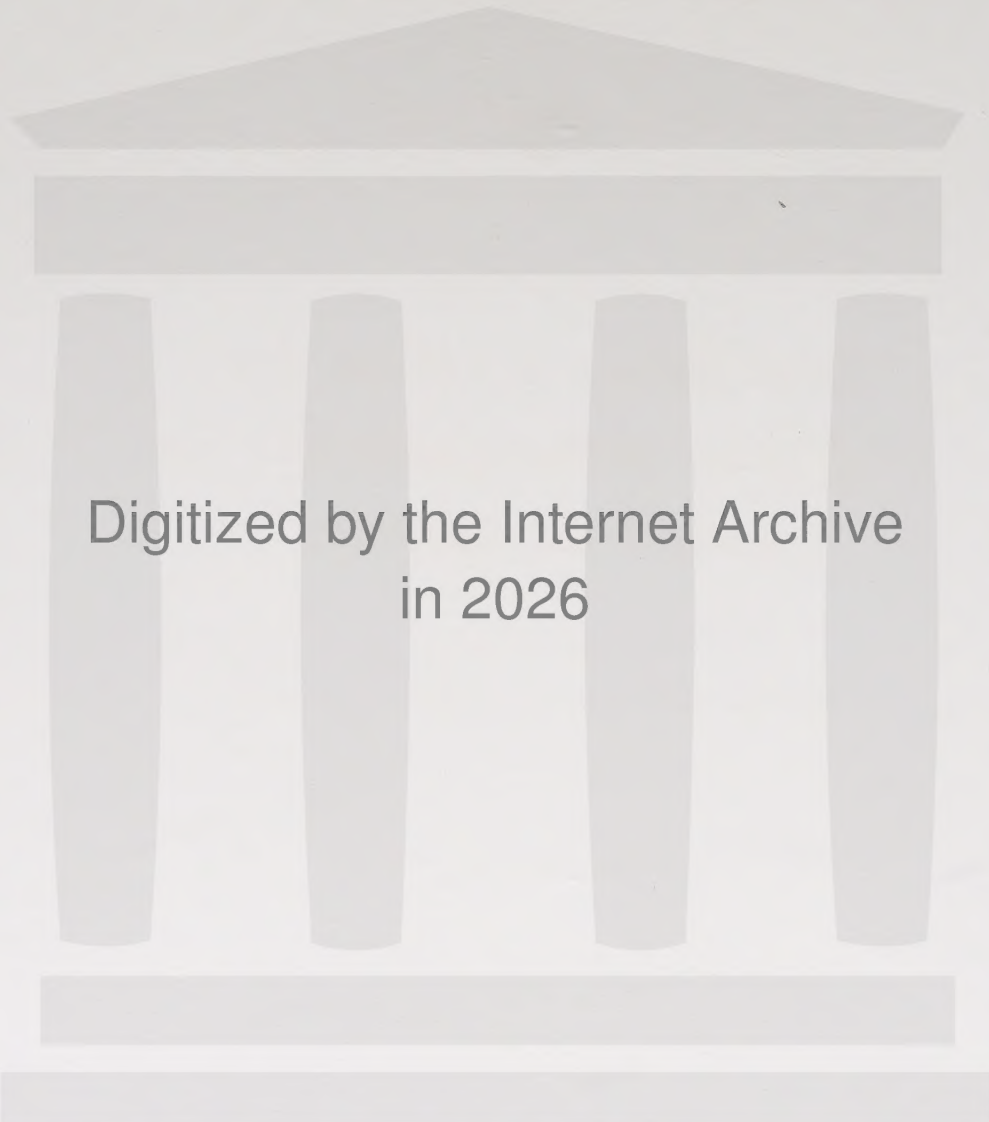
MM. R. BERNARD, président

S. TEICHER }
F. DAVOINE } examinateurs

AUDIN & C^{ie}

3, rue Marius-Audin, Lyon

1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0030

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
POUR OBTENIR
LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR
GUY MATTEUDI
INGÉNIEUR INSA

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des propriétés photoconductrices du sulfure de cadmium

DEUXIÈME THÈSE
PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 23 avril 1965 devant la Commission d'examen

MM. R. BERNARD, président
S. TEICHNER }
F. DAVOINE } examinateurs

AUDIN & C^{ie}
3, rue Marius-Audin, Lyon

1965



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, DE LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale

Professeurs

MM. WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
D'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
Mlle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
M. GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie Minérale

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Ce travail a été réalisé dans le Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Que Monsieur le Professeur R. BERNARD, Directeur de ce Département, trouve, ici, l'expression de notre profonde gratitude pour avoir accepté de présider la Commission d'Examen.

Monsieur le Professeur S. TEICHNER a bien voulu s'intéresser à cette étude et participer à notre Jury ; nous l'assurons de nos remerciements les plus sincères.

Nous sommes particulièrement heureux de pouvoir rendre hommage à Monsieur le Professeur F. DAVOINE, Chef du Service de Physique de la Matière. Après avoir dirigé nos études d'Ingénieur, Monsieur le Professeur F. DAVOINE a guidé nos travaux et nous a souvent prodigué ses conseils, ses suggestions et ses critiques avec une constante bienveillance ; nous lui en sommes profondément reconnaissant. L'ambiance empreinte de cordialité qu'il a su créer, au sein de son Service, a facilité le développement de ce travail.

Nous remercions également Messieurs P. PINARD, Chargé de Recherches au C.N.R.S., et L. FRECON, Maître-Assistant à l'I.N.S.A. qui nous ont fait pleinement profiter de leur expérience.

Qu'il nous soit encore permis de remercier ici Monsieur RIVIERE, Maître de Conférence, Monsieur MACQUERON, et Monsieur BORRELLY, Chefs de Travaux, grâce à qui nous avons pu réaliser les déterminations radiocristallographiques, des mesures calorimétriques et des examens au microscope électronique.

Nous exprimons enfin notre gratitude à nos camarades de laboratoire pour l'aide qu'ils nous ont apportée et pour leurs témoignages d'amitié.

-:-:-:-

INTRODUCTION

-:-:-:-:-

Les propriétés photoconductrices du Sulfure de Cadmium sont connues depuis très longtemps et permettent, actuellement, de brillantes réalisations techniques.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude systématique de la conductibilité électrique de cette substance, dans différentes conditions.

Nous avons, essentiellement, cherché à relier la photoconductivité des couches minces vaporisées sous vide au caractère plus ou moins organisé de leur structure. Dans ce but, nous avons comparé leur comportement avec celui d'échantillons monocristallins.

Ceci nous a conduit à distinguer deux types de propriétés :

- certaines sont très sensibles à l'état du réseau cristallin :
 - courant d'obscurité,
 - cinétique du photocourant,
- d'autres, au contraire, semblent peu influencées par ce facteur :
 - réponse spectrale,
 - variation du photocourant en fonction de la température.

Enfin, nous avons examiné de nombreux échantillons, dopés ou non, plus ou moins stoechiométriques et nous nous sommes efforcé de bien dégager le rôle de différents paramètres physico-chimiques dans l'évolution de leurs caractéristiques.

Nous n'avons pas pu donner, à cette partie de notre travail, le caractère quantitatif que nous aurions souhaité, car nous manquions de moyens pour effectuer les analyses microchimiques systématiques de tous nos échantillons.

Toutefois, nous avons obtenu des résultats comparatifs parfaitement reproductibles que nous avons tenté d'interpréter en nous appuyant sur nos résultats et sur les travaux publiés par différents auteurs.

-:-:-:-

CHAPITRE I

RAPPEL DE QUELQUES ELEMENTS RELATIFS A L'EFFET PHOTOCONDUCTEUR

Lorsqu'on soumet un échantillon photoconducteur à une irradiation photonique d'énergie $h\nu$, des porteurs libres (paires électron-trou) sont créés. La conductivité est alors accrue. Dans le cas du sulfure de cadmium, les trous sont rapidement piégés (1); par contre, les électrons libres migrent dans l'échantillon sous l'influence du champ appliqué et se dirigent vers l'électrode positive. Quand un électron quitte le cristal, un autre y pénètre par l'électrode négative, contribuant ainsi à la conduction.

I.1. EQUATION GENERALE DE L'EFFET PHOTOCONDUCTEUR

Considérons un échantillon photoconducteur soumis à un champ électrique E.

I.1.1. En l'absence de tout éclaircissement, si N_0 et P_0 représentent respectivement les densités de porteurs libres disponibles dans les bandes de conduction et de valence, la densité de courant sera :

$$I_0 = \sigma E = N_0 e \mu_n E + P_0 e \mu_p E$$

μ_n et μ_p étant les mobilités respectives des électrons libres et des trous libres.

Pour les substances que nous avons étudiées, la mobilité des trous est négligeable devant celle des électrons et nous pouvons poser :

$$\mu_n = \mu \quad \mu_p = 0$$

et par suite : $I_0 = \sigma E = N_0 e \mu E$

I.1.2. A l'éclaircissement, l'absorption de photons se traduit par une augmentation Δn du nombre d'électrons libres si bien qu'à l'équilibre en désignant par f le nombre d'excitations lumineuses par seconde et par unité de volume :

$$\Delta n = f \tau_1$$

.../...

τ_1 étant la durée de vie des électrons libres, c'est-à-dire le temps passé dans la bande de conduction (participation effective à la conduction).

L'accroissement de la densité de courant Δi sera alors :

$$\Delta i = E \cdot e \cdot \mu \cdot \Delta n$$

et, en tenant compte du courant d'obscurité :

$$i_E = I_0 + \Delta i = (n_0 + \Delta n) \cdot e \cdot \mu \cdot E$$

Il est possible de caractériser la photoconductibilité par le rapport (2) :

$$\frac{\sigma}{n} = \mu \cdot e = \frac{\sigma}{F \tau_1}$$

puisque cette grandeur ne dépend ni de la surface, ni de la géométrie des électrodes.

2. IMPURETES. PIEGES. CENTRES DE RECOMBINAISON

=====

A la température ambiante (293°K), la largeur de la bande interdite dans le sulfure de cadmium est de l'ordre de 2,42 eV. Avinor (3) montre que cette valeur, calculée à partir du pic de photoconductivité, est probablement inexacte et adopte 2,50 eV qui correspond à un seuil d'absorption de 4950 Å. Certains auteurs, étudiant la réponse spectrale de l'effet photoélectromagnétique, ont trouvé des énergies comprises entre 2,48 et 2,53 eV (4)(5). De toute manière, il faut envisager l'existence de niveaux d'énergie supplémentaires situés dans la bande interdite et liés à la présence d'impuretés ou de défauts dans le réseau cristallin de base. Il est ainsi possible de rendre compte de la sensibilité spectrale du sulfure de cadmium qui est étendue par addition de ces impuretés.

On peut distinguer plusieurs centres de capture :

- les pièges correspondent à des niveaux proches de la bande de valence ou de la bande de conduction. Pour de tels états énergétiques, la probabilité de transition par effet thermique des porteurs capturés est beaucoup plus grande que la probabilité de recombinaison avec un porteur de signe opposé.
- les centres de recombinaison correspondent à des niveaux plus profonds. Dans ce cas, la probabilité de transition thermique est très faible.

Ainsi, la distinction entre un centre de recombinaison et un piège est essentiellement basée sur la possibilité d'excitation thermique.

I.3. AUTRES DEFINITIONS

a) Photosensibilité ou gain

L'expression du gain d'une substance photoconductrice est donnée par (6) :

$$G = \frac{\text{nombre de porteurs traversant le cristal}}{\text{nombre de photons réellement absorbés}}$$

Si T est le temps de passage d'un électron libre entre les deux électrodes séparées par la distance L :

$$T = \frac{L}{v} = \frac{L}{\mu E} = \frac{L^2}{\mu V} \quad \text{si } E = \frac{V}{L} \quad \text{avec } V : \text{tension appliquée}$$

$v : \text{vitesse des porteurs.}$

(ou, plus généralement :

$$T = \int_0^L \frac{dx}{v} = \int_0^L \frac{dx}{\mu E} = \int_0^L \frac{dx}{\mu \frac{dV}{dx}} = \int_0^L \frac{dx}{\mu dV} \quad dx \quad)$$

Le gain s'exprime alors par :

$$G = \frac{\tau_1}{T}$$

c'est-à-dire :

$$G = \frac{\tau_1 \cdot \mu \cdot V}{L^2}$$

b) Constante de temps. Durée de vie.

La durée de vie théorique τ_1 que nous avons utilisée dans l'expression du gain ne correspond pas aux constantes de temps τ_2 calculées à partir des courbes de déclin du photocourant après extinction de l'éclairement.

Les pièges peuvent réduire la durée de vie réelle τ_1 d'un porteur libre et influencer sur le gain, sans pour cela modifier τ_2 .

Mais, si la concentration des électrons libres est très grande devant celle des électrons piégés, c'est-à-dire dans le cas où la conductivité est importante, on pourra alors négliger l'effet du piégeage et $\tau_1 \sim \tau_2$.

D'autre part, la section de capture des centres de recombinaison est liée aux données précédentes par l'équation :

$$S = (v \cdot \tau_1 \cdot n_c)^{-1}$$

où v est la vitesse thermique des électrons et $n_c = N_0 + \Delta n$ la densité des électrons dans la bande de conduction.

CHAPITRE II

PREPARATION DES ECHANTILLONS

Le sulfure de cadmium possède une structure intermédiaire entre celle des matériaux strictement ioniques et celle des matériaux strictement covalents (Si, Ge par exemple).

Il peut se trouver sous deux formes : l'une, hexagonale, du type ZnO, l'autre, cubique à face centrée, du type ZnS.

On le prépare chimiquement, par chauffage de soufre et de cadmium ou de soufre et de CdO. Il est possible aussi de décomposer SO_4Cd en milieu sulfuré (H_2S ou sulfure d'ammonium). Insoluble dans H_2O ou dans l'acide chlorhydrique, il se dissout par contre dans HNO_3 ou H_2SO_4 dilué à chaud.

Les matériaux que nous avons utilisés proviennent de différentes sources. Les premiers essais et la mise au point du dispositif de vaporisation ont été effectués avec du sulfure de cadmium Prolabo. Par la suite, nous avons employé du sulfure de cadmium spectroscopiquement pur fabriqué par la firme Fluka.

.1. FABRICATION DES MONOCRISTAUX

=====

Plusieurs techniques peuvent être adoptées pour préparer des monocristaux de sulfure de cadmium.

II.1.1. La plus usuelle est celle de Lorenz et Frerich (7). Dans un four de 10 cm de diamètre environ, porté à une température de 1000°C à 1100°C , on fait agir de l'hydrogène sulfuré sur des vapeurs de cadmium ; un courant d'hydrogène sert de gaz vecteur.

On peut également utiliser de l'argon contenant la vapeur de cadmium et un courant d'hydrogène sulfuré (8). La réaction a lieu entre 1050°C et 1200°C . Les vapeurs de sulfure de cadmium formées se condensent alors sur les zones du tube réfractaire dont la température est voisine de 900°C .

Les cristaux ainsi obtenus ont la forme de plaquettes de 0,1 mm d'épaisseur environ.

Un procédé de grossissement isotherme en tube de quartz scellé, sous atmosphère inerte ou d'hydrogène sulfuré (9)(10), fournit des monocristaux qui prennent naissance sur la charge. Ces cristaux sont assez volumineux mais la méthode, délicate, exige le maintien de la charge pendant plusieurs heures à une température de 1000°C régulée à 1°C près.

Dans tous ces cas (8)(9)(10), les cristaux diffèrent entre eux par leur forme, leur couleur, leur structure cristalline ainsi que leur degré de pureté. Certains paraissent optiquement purs et ne sont, en fait, que des polycristaux.

Une modification du dernier procédé permet d'obtenir de nombreux cristaux pratiquement identiques (11) :

Le tube scellé est maintenu verticalement. La régulation thermique permet, à l'aide d'un four à plusieurs enroulements, d'obtenir le gradient thermique désiré. Un piston en quartz est utilisé pour délimiter le volume idéal correspondant à la différence des températures de vaporisation et de condensation. Les courants de convection sont alors diminués et on obtient des conditions de sursaturation bien définies.

Nous avons étudié quelques cristaux ainsi réalisés.

II.1.2. Par contre, la méthode employée au laboratoire est basée sur le principe du grossissement isotherme des cristaux obtenus à partir de vapeurs de CdS sublimé (12)(13). La poudre de départ est identique à celle que nous vaporisons (Fluka).

Après sublimation, le sulfure de cadmium, entraîné par un courant de gaz inerte purifié, se condense et cristallise sur un tube de quartz légèrement refroidi par une circulation d'air réglable.



Figure 1

Au début de la sublimation, des germes cristallins apparaissent sur les parties froides, d'autant moins nombreux que la température du four est plus élevée, comme le montre la figure 1. Les cristaux sont généralement plats et ont quelques millimètres de côté.

On réalise un faible gradient de température entre la charge de CdS et l'extrémité du tube de quartz refroidi. La nacelle contenant la poudre est placée au milieu du four quand celui ci a atteint la température de 1100°C . L'argon (ou l'azote) sert de gaz vecteur.

Afin d'améliorer les conditions de sursaturation au voisinage des monocristaux en croissance, nous avons utilisé une rondelle de matériau réfractaire dont la position est réglable.

I.2. PREPARATION DES COUCHES VAPORISEES

II.2.1. Dispositif expérimental

Les films minces de CdS sont obtenus par vaporisation sous vide. Le bloc de pompage utilisé comprend une pompe primaire à palettes, une pompe secondaire à diffusion d'huile munie d'un piège à air liquide. Il est alors possible d'atteindre des pressions résiduelles comprises entre 10^{-4} et 10^{-6} mm de mercure.

Deux parties essentielles constituent le dispositif d'évaporation (figure 2) :

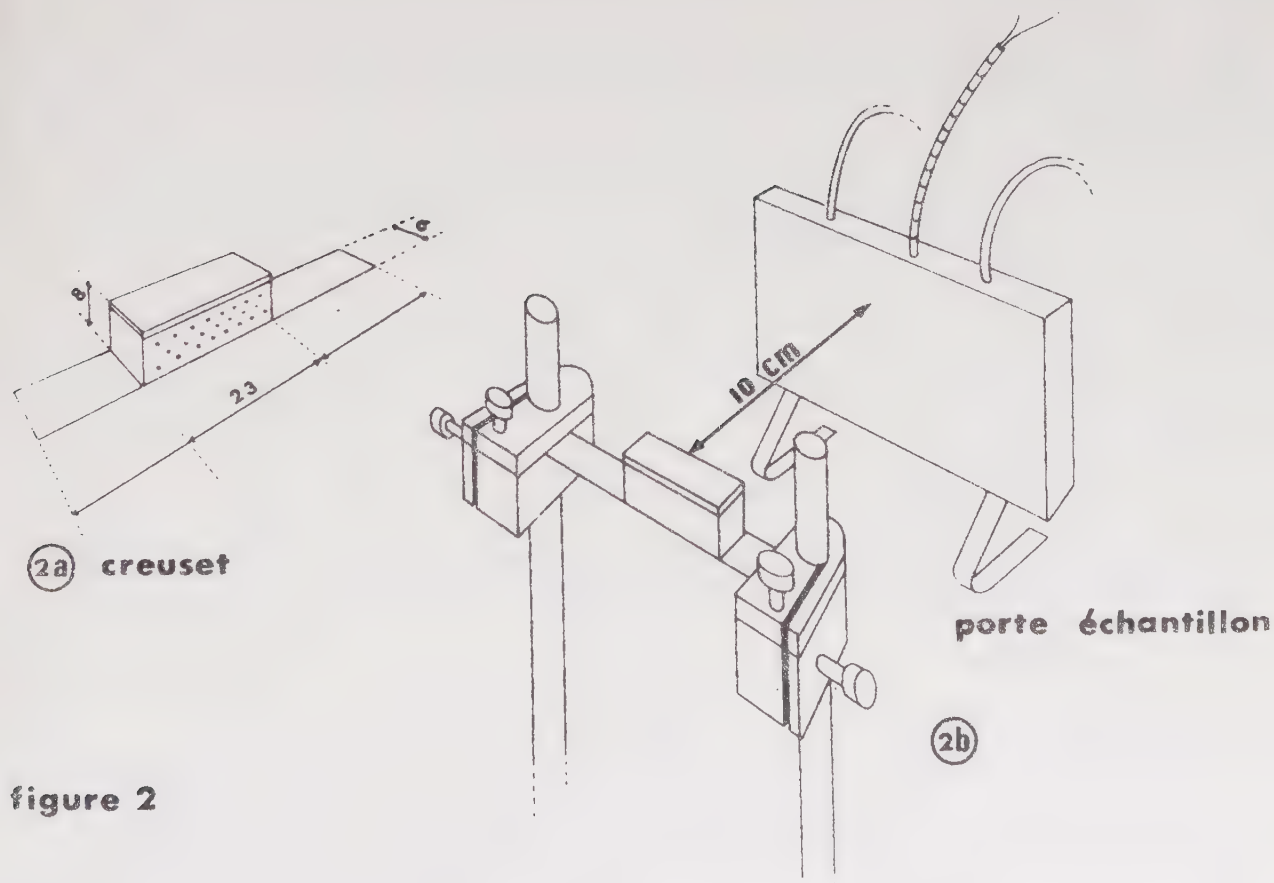


figure 2

Le bloc évaporateur (figure 2 a) comprend un creuset parallélépipédique de molybdène dont la face avant est percée de trous. Un couvercle permet d'éviter les projections résultant de la déshydratation des produits vaporisés.

- Le porte-échantillon constitué d'une plaque de laiton est chauffé à l'aide d'une résistance. Sa position, par rapport au creuset, est réglable (figure 2 b). Un thermocouple permet de contrôler la température variable de l'ambiante jusqu'à plus de 300°C.

Un dispositif assure la fixation des diverses substances réceptrices que nous avons utilisées. Le porte-échantillon est placé devant le creuset, perpendiculairement au flux d'atomes incidents. Ainsi, avec une source assez large (15 x 8 mm) et une distance creuset-support de 10 cm environ, les dépôts obtenus sont pratiquement uniformes sur des surfaces de 1 x 10 mm. La position relative du porte-échantillon et de l'évaporateur est représentée par la figure 2 b.

II.2.2. Méthode de préparation

La préparation des dépôts de CdS a fait l'objet de nombreux travaux, l'intérêt pratique de ces dépôts s'étant avéré considérable (14) à (20).

Pour posséder de bonnes propriétés photoélectriques, les films vaporisés de sulfure de cadmium doivent avoir les caractéristiques suivantes :

1°) le film ne doit pas être amorphe mais monocristallin. En fait, nous obtenons souvent des agrégats polycristallins.

2°) Les microcristaux seront photoconducteurs si leur structure cristalline est hexagonale.

D'une manière générale, pour les corps tels que ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, la préparation de couches vaporisées peut comporter une ou deux opérations (19).

- Préparation en un temps

Le sulfure de cadmium et une impureté activatrice sont vaporisés simultanément sur un support chauffé ou non.

- Préparation en deux temps

Le sulfure de cadmium est, tout d'abord, évaporé sur un support chauffé ou non.

On effectue ensuite un traitement thermique qui assure une restauration partielle du réseau cristallin de base. Parallèlement, des impuretés sont introduites et diffusent dans ce réseau. Celles-ci ont une influence importante sur la réponse spectrale des couches et sur l'intensité du photocourant.

Dans notre travail, nous avons adopté le mode de préparation en deux temps. Pour reproduire des dépôts ayant les mêmes caractéristiques physiques (structure, épaisseur...) et les mêmes propriétés photoconductrices, de nombreux paramètres interviennent, que nous examinerons successivement :

- géométrie de l'appareillage,
- température et nature du support,
- durée de la vaporisation thermique et température du creuset,
- pression dans l'enceinte.

II.2.3. Influence des divers facteurs sur la vaporisation

II.2.3.1. Géométrie de l'appareillage

En ce qui concerne les paramètres géométriques, nous avons déjà précisé qu'une source de surface assez grande et une distance creuset évaporateur-porte-échantillon de 10 à 12 centimètres étaient nécessaires pour obtenir des films minces homogènes et d'épaisseur sensiblement uniforme. De plus, une telle distance évite au dépôt de s'écailler sous l'influence de la température du creuset.

II.2.3.2. Température et nature du support

Les vaporisations sont faites sur des supports isolants ou sur des supports conducteurs.

Les échantillons déposés sur des surfaces isolantes sont destinés aux études de photoconductivité.

Les dépôts effectués sur support métallique servent à l'observation des couches de CdS par microscopie électronique à balayage (21)(22) : la surface du sulfure de cadmium est excitée, localement au moyen d'un spot électronique très fin et on recueille une réponse caractéristique de ses propriétés au point d'impact.

Ainsi, l'examen des échantillons en microscopie à balayage et la mesure de l'effet photoconducteur nécessitent deux types de support. Mais, dans tous les cas, l'obtention de dépôts homogènes est subordonnée à l'état de propreté des surfaces. La présence de traces graisseuses favorise l'apparition de structures minces lacunaires.

a) Température

L'adhérence des premiers atomes peut aussi dépendre des gaz adsorbés. Il est donc nécessaire d'effectuer, juste avant la vaporisation, un dégazage sous vide du porte-échantillon et des plaquettes support pendant environ 2 heures à 300°C.

Cette adhérence dépend, de plus, de la température du porte-échantillon. A 600-700°C, les molécules incidentes ont la mobilité nécessaire pour former un ensemble mieux ordonné que sur un support froid. Mais le coefficient de réflexion augmente avec la température du support. A partir de 200°C, la vitesse de formation du film diminue et il n'est pratiquement pas possible d'obtenir des dépôts à 500°C si les parois de la cloche de vaporisation sont maintenues à la température ambiante.

Nous avons donc effectué des vaporisations sur des plaquettes dont la température est fixée entre 25°C et 250°C.

Kollet et Coghill (19) ont étudié un système permettant d'évaporer du sulfure de zinc sur des substances à 600°C. Dans ce cas, pour éviter une réflexion trop importante, l'enceinte est entièrement portée à la température du substrat. Les couches minces ainsi obtenues présentent des propriétés très marquées de cathodo-, photo- et électroluminescence.

b) Supports isolants

Verre : Le nettoyage du support de verre s'obtient en plongeant pendant 10 à 15 minutes, les plaquettes dans une solution d'acide nitrique dilué et d'alcool éthylique. Les échantillons sont ensuite lavés avec de l'eau distillée puis de l'ammoniaque et enfin de nouveau avec de l'eau distillée.

Après un dégazage d'une heure à 250-300°C, l'état de surface est satisfaisant.

Mica : l'emploi de feuilles de mica fraîchement clivées supprime la nécessité d'un nettoyage préalable. Les premières molécules servent de germes. Les paramètres cristallins de CdS et du mica permettent alors d'envisager une épitaxie partielle.

c) Supports métalliques

On utilise des plaquettes laminées d'or et d'argent. Après un nettoyage à l'acétone puis à l'alcool, le dégazage est effectué comme pour les supports de verre.

L'influence de la température du substrat est encore très importante. Les couches vaporisées sont obtenues plus facilement à froid qu'à chaud, mais la structure du dépôt dépend de la température.

Si cette température atteint 100°C, le coefficient de réflexion des molécules de CdS sur l'argent augmente très rapidement et il devient pratiquement impossible de réaliser des films d'une épaisseur suffisante ($> 500 \text{ \AA}$). Cette difficulté est encore accrue dans le cas de plaquettes d'or. Nous effectuons alors les vaporisations sur des supports chauffés uniquement par convection (dégagement de chaleur dû au creuset évaporateur).

Notons que des couches de sulfure de cadmium vaporisées sur de l'argent, préalablement déposé sur mica clivé, montrent une meilleure orientation que les couches directement déposées sur mica. Malheureusement, cette technique n'est pas utilisable pour élaborer des films minces destinés à l'étude de la photoconductivité.

II.2.3.3. Durée de la vaporisation et température du creuset

L'épaisseur et la structure des échantillons sont fonction de la durée et de la vitesse de vaporisation, c'est-à-dire de la température du creuset de molybdène.

Nous alimentons la charge sous une tension continue de 6 à 12 volts ; l'intensité varie de 50 à 120 ampères dans le creuset évaporateur. La température de celui-ci est alors comprise entre 1500°K et 1800°K (mesure au pyromètre optique). Les arrivées de courant sont refroidies par une circulation interne d'eau.

L'épaisseur des dépôts est mesurée à l'aide d'un microscope interférentiel Leitz dont le principe est basé sur la méthode des deux faisceaux de Michelson.

Après vaporisation d'un film métallique (Argent) sur le bord de l'échantillon, il est possible de contrôler des épaisseurs de $0,03\ \mu$.

II.2.3.4. Pression dans l'enceinte

L'influence de la pression dans l'enceinte de vaporisation a été étudiée en détail par Aitchinson (14).

La figure 3 représente les courbes de transmission de films minces, de même épaisseur, en fonction de la longueur d'onde pour 3 pressions différentes. La courbe (3 a) correspond à une pression inférieure à 10^{-6} mm de mercure, (3 b) correspond à $5,10^{-6}$ mm et (3 c) à $5,10^{-5}$ mm.

Quand la pression augmente, le coefficient de transmission $\mathcal{C}$ diminue. Parallèlement, la couleur de la pellicule varie du jaune clair (3 a) au marron foncé puis au noir (3 c) tandis que la résistivité des échantillons dans l'obscurité augmente.

Nos observations ont confirmé ces résultats. Mais, de plus, la température du support de vaporisation intervient simultanément sur la couleur et la résistivité du film.

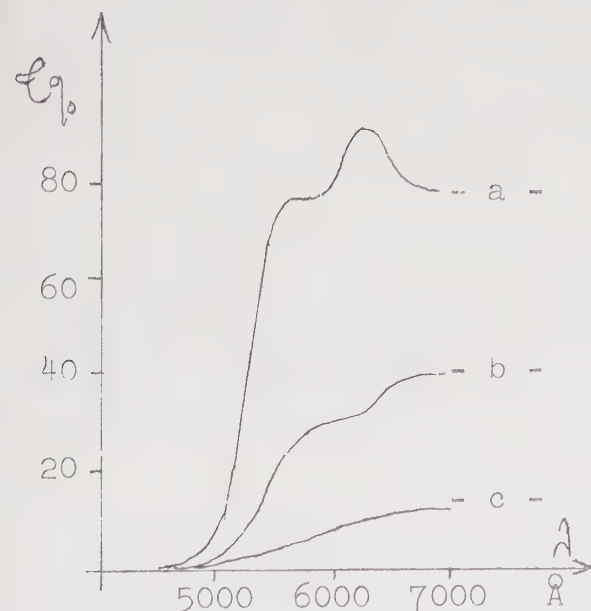


Figure 3

.../...

II.2.3.5. La préparation des échantillons, par évaporation sous vide, telle qu'elle a été exposée ne suffit cependant pas à obtenir des cellules photoconductrices. Un traitement thermique postérieur ainsi que l'introduction d'impuretés sont des facteurs qui influent beaucoup sur les propriétés caractéristiques des films minces de CdS.

II.3. TRAITEMENT THERMIQUE ET ACTIVATION

II.3.1. Traitement thermique

Le traitement thermique subi par le film mince est généralement postérieur à la vaporisation.

Nous avons cependant la possibilité de déposer le sulfure de cadmium sur un support chaud. Outre son action sur la vitesse de dépôt, la température du substrat influe sur la structure, la couleur et les propriétés photoconductrices des dépôts obtenus.

Les recuits ont été très différents (nous indiquerons plus loin leur influence sur les propriétés des dépôts vaporisés). Généralement, il s'agissait de traitements effectués à l'air ou sous atmosphère contrôlée (argon, azote ou H_2S) et de durées échelonnées de 30 minutes à 24 heures. (20)

La température de maintien était choisie entre $300^\circ C$ et $500^\circ C$. Au-dessus de $500^\circ C$, l'aspect du film évolue presque toujours : des boursoflures apparaissent et la surface s'écaille.

Ces transformations irréversibles entraînent des résultats irréguliers, en particulier, pour les propriétés électriques

II.3.2. Activation des échantillons

II.3.2.1. Excès de cadmium

La méthode de préparation que nous avons utilisée permet de prévoir que la composition du dépôt n'est pas stoechiométrique bien que le produit de départ le soit. Pour une température donnée, les pressions de vapeur de chaque constituant diffèrent de façon notable. Les études de Hönig (23), effectuées sur des éléments courants, montrent qu'à $455^\circ K$, cette pression est de 1 mm de mercure pour le soufre et 10^{-4} mm pour le cadmium.

En tenant compte de ces valeurs, la loi de Guldberg et Waage $\frac{[Cd][S]}{[CdS]} = k(T)$ régit l'équilibre qui s'établit lorsqu'on suppose l'enceinte vide et close. Une phase gazeuse tend à se former comprenant du CdS et plus de soufre que de cadmium ; au contraire, la phase solide comportera CdS et plus de cadmium que de soufre. Mais l'existence du pompage en cours de vaporisation élimine constamment une vapeur riche en soufre et empêche l'établissement de pressions suffisantes de cadmium [Cd] et de soufre [S] pour qu'un nouvel équilibre soit atteint et que la décomposition $SCd_s \rightarrow S_g + Cd_g$ s'arrête.

Le film mince possède alors un excès de cadmium qui contribue à la formation de lacunes soufre dans le réseau. L'influence de cet excès de cadmium joue le même rôle, pour les couches de CdS, qu'une impureté (24).

Enfin, la sensibilité diminue quand les traitements thermiques sont effectués dans H_2S .

II.3.2.2. Dopage des films minces

L'activation des couches vaporisées peut être jumelée au recuit. On fait diffuser une impureté telle que le cuivre ou l'argent dans le réseau de base (25) de la façon suivante : les échantillons sont chauffés dans une poudre de sulfure de cadmium préalablement activée. Par diffusion, les atomes étrangers passeront alors de la poudre dans le film mince. Le chauffage effectué en atmosphère inerte conduit à des résultats meilleurs que dans l'air ; en particulier, l'adhérence des grains de la poudre de dopage à la surface traitée diminue.

Les températures de traitement sont de 450 à 500°C et les durées de maintien varient de 12 à 48 heures.

La présence d'accepteurs comme l'argent et le cuivre provoque une augmentation de la photosensibilité des couches ainsi qu'une augmentation de la résistivité.

D'une manière générale, le traitement d'un dépôt effectué à l'air augmente légèrement la résistivité des échantillons. Un dopage au cuivre produit des effets analogues mais beaucoup plus marqués.

4. PROPRIETES OPTIQUES ET STRUCTURE

II.4.1. Propriétés optiques

Les propriétés optiques des couches vaporisées ont été détaillées par quelques auteurs (26)(27)(28).

Toutes conditions de préparation égales par ailleurs, les films passent du brun noir pour la température ambiante au jaune paille vers 200°C (pression 5.10^{-5} mm de mercure). Parallèlement, la transparence des dépôts s'accroît.

Quel que soit le mode de fabrication, le seuil d'absorption se situe entre 4950 Å et 5200 Å et correspond donc à une énergie d'environ 2,4 eV.(28)

II.4.2. Structure

Divers auteurs (20)(28)(29) ayant montré qu'une orientation préférentielle des cristallites se produit, en cours de vaporisation, suivant les conditions expérimentales, nous nous sommes alors efforcé de dégager l'influence de ces dernières sur la structure de l'échantillon étudié.

II.4.2.1. Microscopie électronique

Nous avons, tout d'abord, observé, au microscope électronique, des monocristaux de sulfure de cadmium sous forme de plaquettes très minces. Le diagramme de diffraction (figure 5 a) dénote bien une structure hexagonale.

L'action sur les échantillons du faisceau d'électrons incidents, accélérés sous 100 KV, est intéressante à remarquer.

Au début de l'irradiation, des cavités triangulaires apparaissent (photographie 4 a) et se détachent en clair dans les contours d'extinction et en sombre en dehors de ces contours.

Si on prolonge l'irradiation, ces cavités donnent naissance à des dislocations, des granulations noires sont créées et des stries parallèles sont à noter. Le cristal se dégrade complètement quand le bombardement électronique se prolonge.

On peut penser que le faisceau électronique, décomposant le sulfure de cadmium, est à l'origine de lacunes soufre. Celles-ci se rassemblent ensuite, créant des cavités et des dislocations dans le réseau.

Bien que les films minces, déposés sur des supports amorphes, paraissent uniformes en microscopie optique, ils présentent cependant un aspect granulaire en microscopie électronique. Ces couches sont vaporisées sur du collodion à la température ambiante. Les grains ont alors des diamètres inférieurs à 200 Å.

Par contre, les diamètres sont plus importants et compris entre 250 Å et 500 Å si le substrat n'est pas amorphe. La photographie 4 c représente l'aspect d'une couche de CdS déposée (à 160°C) sur un film d'argent qui était vaporisé sur du mica fraîchement clivé. Le dépôt de sulfure de cadmium a été séparé de l'argent par attaque de ce dernier par HNO₃ concentré. Le diagramme de microdiffraction (photographie 5 b) montre que les cristallites sont partiellement orientés ; le plan de la couche est un plan (001). On peut comparer ce diagramme à ceux d'un cristal (photographie 5 a) et de la poudre (Fluka) (photographie 5 c).

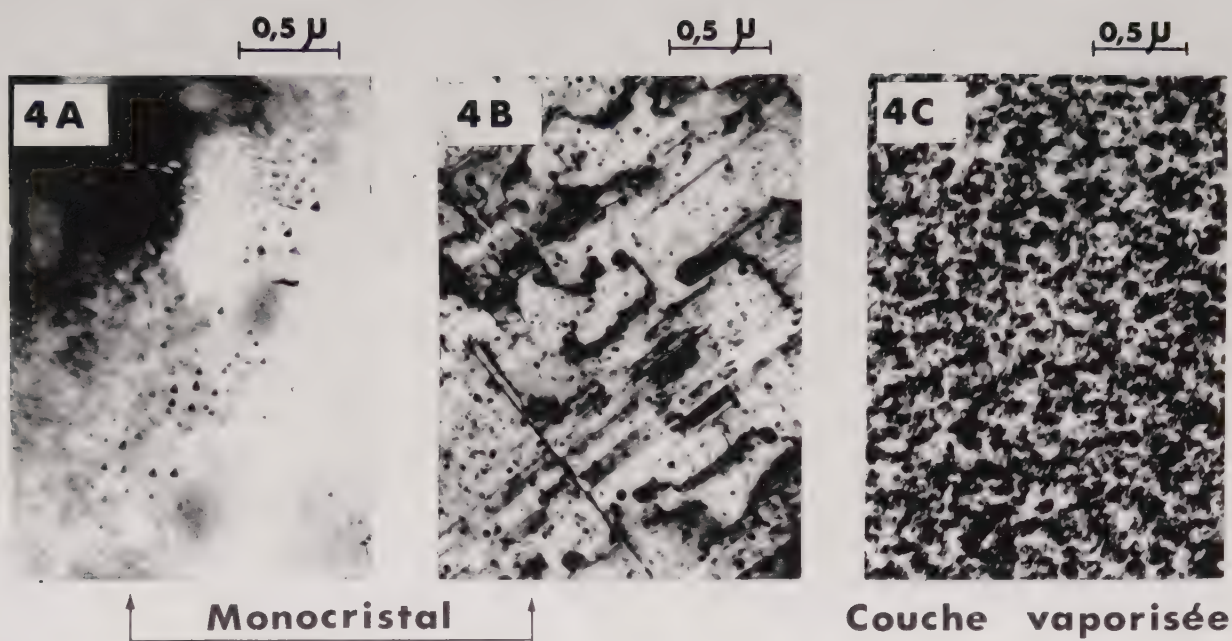
II.4.2.2. Rayons_X

L'examen des échantillons en microscopie électronique par transmission nécessite des épaisseurs très faibles ne correspondant pas à celles des cellules dont nous avons étudié la photoconductivité (800-3000 Å). La structure de ces dernières a donc été déterminée par des études radiocristallographiques.

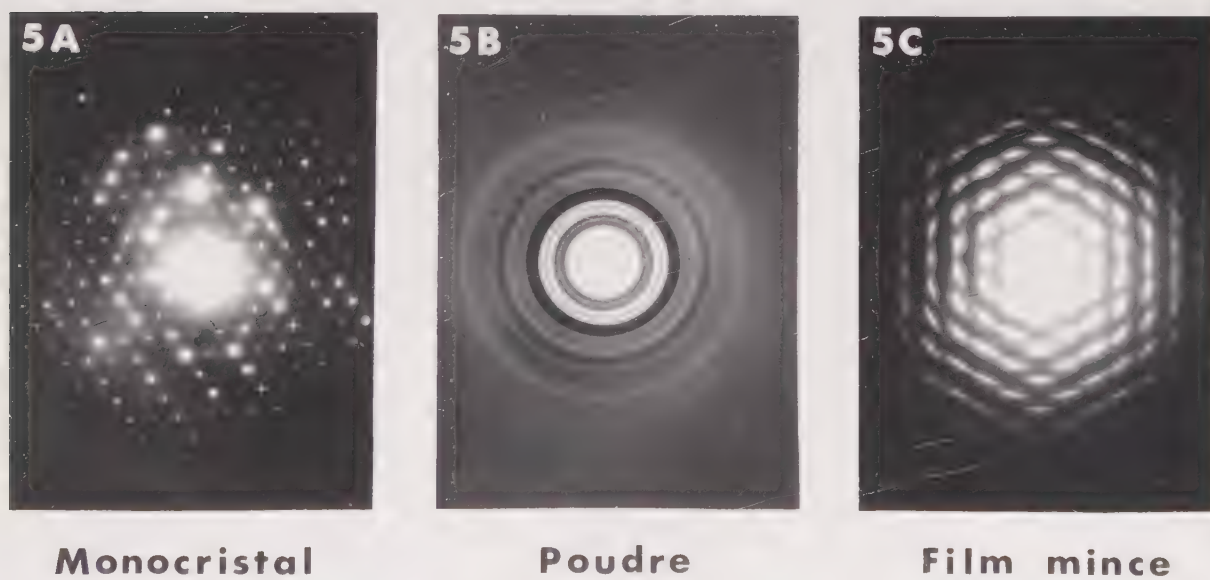
La poudre (Fluka) utilisée pour la vaporisation correspond bien à la phase hexagonale compacte de paramètres analogues à ceux de Langereis (41) : $a = 4,1367 \text{ Å}$ et $c = 6,7151 \text{ Å}$.

L'examen des couches vaporisées a permis de remarquer, au diffractographe à compteur, que le diagramme se réduit à la seule raie de diffraction (002) quand la température du substrat passe de 50°C à 200°C environ. Les autres raies prennent alors, progressivement, des intensités décroissantes.

Déjà, lorsque l'échauffement du support se réduit au rayonnement du creuset évaporateur, les intensités respectives des raies sont très perturbées et la tendance à la disparition des raies autres que (002) et (004) est notable.



images de microscopie électronique



Diagrammes de microdiffraction

La géométrie du diffractomètre montre que seuls participent à la formation de cette raie (002) les cristaux dont le plan réticulaire considéré est parallèle au porte-échantillon (donc à notre plaque de verre).

Nous pouvons donc conclure que, lors de la vaporisation sur support chaud, les cristaux s'orientent préférentiellement avec l'axe (001) perpendiculaire au plan du substrat.

I.5. CONCLUSION - MONOCRISTAL ET COUCHES VAPORISEES

=====

La méthode d'obtention des films met en évidence les différences essentielles entre un monocristal et les couches minces constituées de cristallites dont le diamètre augmente avec la température du recuit mais reste cependant faible. Les films déposés même sur support froid ne sont pas amorphes et possèdent une orientation préférentielle. Celle-ci s'améliore quand la température du support augmente.

Les concentrations de défauts, plus importantes à froid qu'à chaud, demeurent toujours supérieures à celles d'un échantillon monocristallin. Des déformations sont, d'autre part, introduites par l'état de surface du support lui-même.

Il faut aussi noter que la pureté du produit de départ n'est pas respectée dans le dépôt et peut d'ailleurs varier d'une vaporisation à une autre.

En résumé, le nombre d'imperfections sera plus grand dans un dépôt vaporisé que dans un échantillon monocristallin. La mobilité des porteurs libres, liée à la densité des trappes, s'en ressentira. (20)

-:-:-:-

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DES COUCHES VAPORISEES

Cette étude concerne les propriétés photoconductrices de films minces de sulfure de cadmium dont l'épaisseur varie de 800 Å à 3000 Å. Les traitements thermiques subis par ces dépôts sont décrits au chapitre précédent.

Nous examinerons successivement le principe des mesures et le dispositif expérimental. Après la description de quelques essais préliminaires, nous envisagerons les variations des caractéristiques d'obscurité en fonction des divers paramètres influant sur la préparation des échantillons. La réponse spectrale et les courbes de croissance ou de décroissance du photocourant seront enfin observées.

II.1. ETUDES PRELIMINAIRES

=====

III.1.1. Réalisation des électrodes

L'application du champ électrique nécessaire pour les mesures de photoconductivité nous a conduit à étudier l'influence des électrodes et la réalisation de contacts ohmiques sulfure de cadmium-métal.

III.1.1.1. Généralement, des propriétés de redressement apparaissent au contact métal-semi-conducteur. Toutefois, les études de Smith et Rose (30)(31) ont montré que l'indium et le gallium donnent, avec le sulfure de cadmium, des contacts dont la résistance est faible vis-à-vis de celle de l'échantillon.

Nous avons donc, le plus souvent, utilisé des électrodes en indium (PF 155°C) déposées par vaporisation thermique à l'aide d'un filament de tungstène.

Mais l'obtention de couches conductrices d'épaisseur suffisante présente cependant quelques difficultés. Quand l'épaisseur du film d'indium augmente, son aspect superficiel évolue : la surface qui avait, au début, un éclat métallique, devient terne et gris-blanc.

Nous avons donc limité le dépôt d'indium à quelques centaines d'angstroems et nous l'avons recouvert d'une pellicule d'or ou d'argent.

.../...

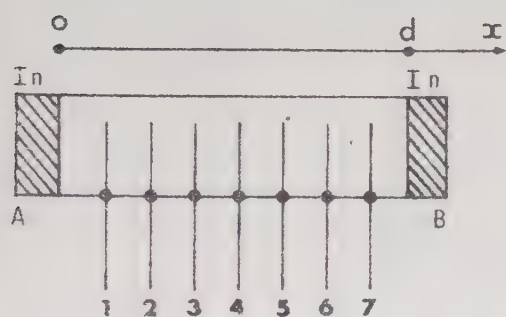
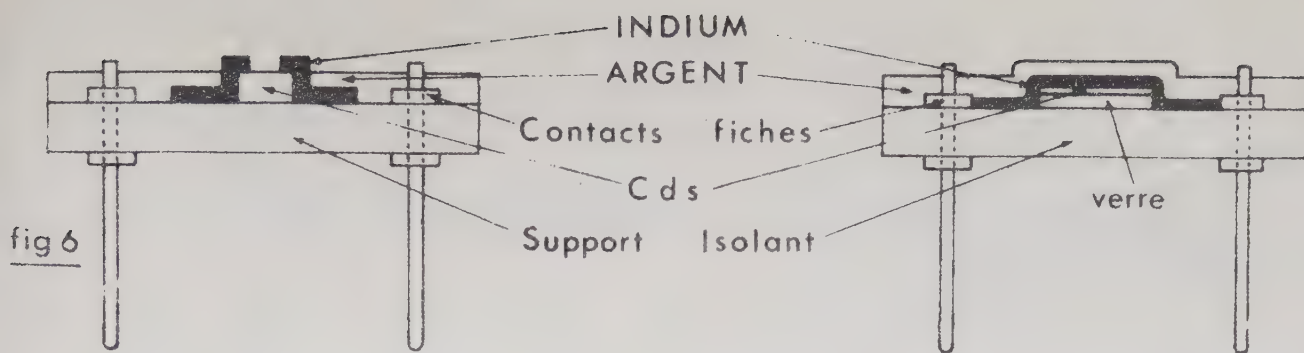
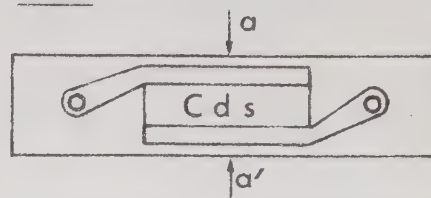


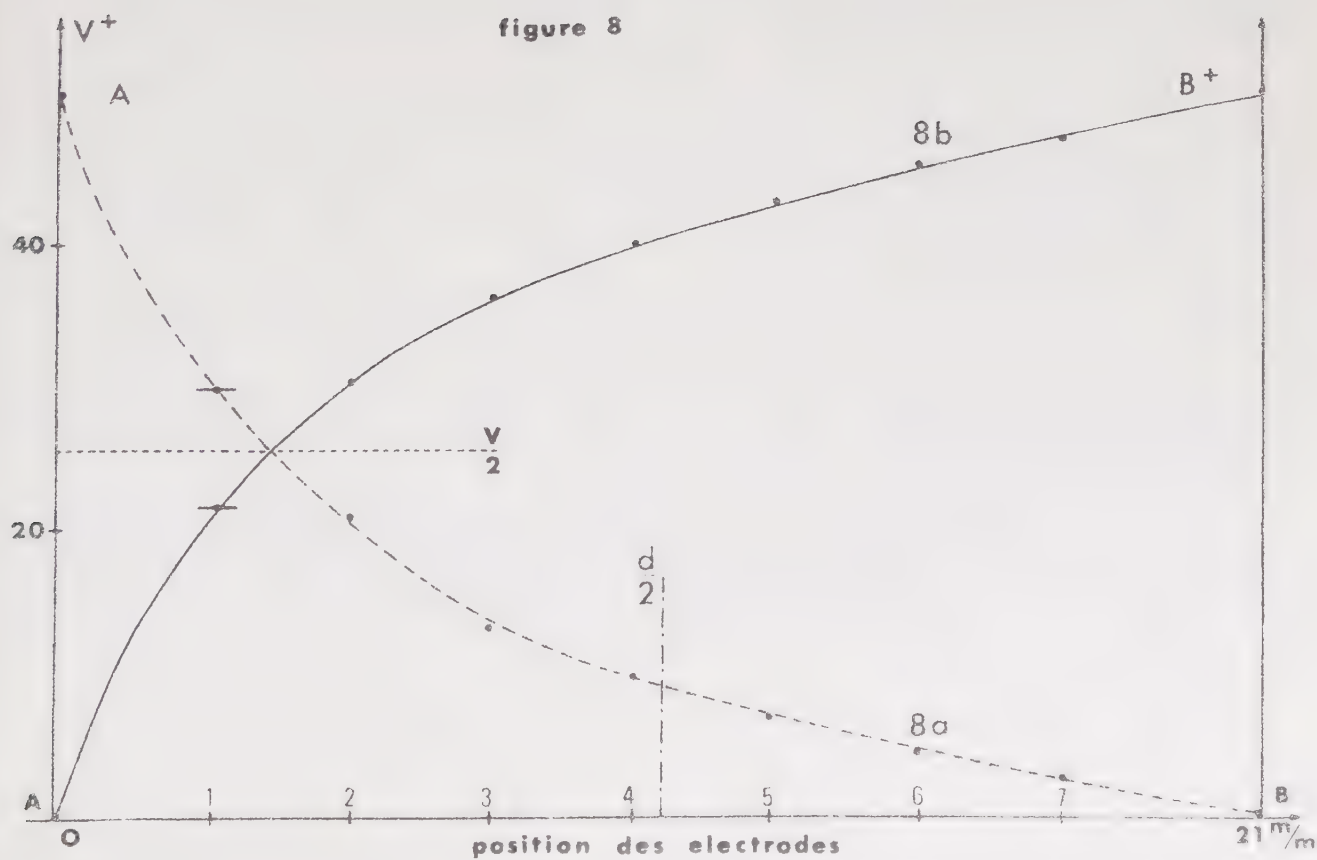
fig 7

fig 6'



COUCHE VAPORISEE

fig 6''



Des électrodes en alliage indium-gallium (à 70 % d'indium) ont été également employées.

Le montage des cellules de mesure est schématisé sur la figure 6.

Une étude très récente (32) décrit un dispositif expérimental permettant l'obtention systématique de contacts à l'indium bons conducteurs.

La caractéristique ohmique du contact réalisé avec ces substances provient de la création d'une fine couche de CdS très fortement dopée par diffusion interne de gallium ou d'indium. Cette couche est semi-conductrice de type N. (33)

III.1.1.2. Nous avons voulu vérifier si toute la chute de tension se produisait effectivement dans la cellule étudiée (dimensions $0,8 \times 3 \times e$ cm), en d'autres termes si le contact indium-sulfure de cadmium n'introduisait pas de barrières de potentiel.

Sur une couche vaporisée (figure 7), on dispose, par évaporation sous vide, toute une série d'électrodes d'indium (1, 2...) régulièrement réparties.

Une différence de potentiel V est appliquée aux électrodes extrêmes A et B de l'échantillon.

En mesurant la tension aux bornes intermédiaires, on observe que la variation de V avec la distance n'est pas linéaire (figure 8, courbe a) même en tenant compte de l'incertitude sur l'emplacement des électrodes.

Cet effet peut être attribué :

- soit à la non-homogénéité du dépôt (épaisseur variant légèrement avec la distance d)
- soit aux contacts non-ohmiques.

Il faut, toutefois, rejeter cette dernière hypothèse. En effet, si nous inversons les polarités, la courbe obtenue est symétrique de la première par rapport à un axe parallèle à ox et d'ordonnée $\frac{V}{2}$ (figure 8, courbe b) : l'existence d'une augmentation de potentiel auprès des électrodes extrêmes conduirait, au contraire, à une symétrie par rapport à un axe vertical.

La répartition du potentiel provient donc seulement de la structure non homogène du dépôt. On peut pallier cet inconvénient en réduisant la surface sensible des échantillons. C'est pourquoi nos études de photoconductivité ont été réalisées avec des cellules dont les dimensions sont les suivantes :

$100 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times e$ avec $800 \text{ \AA} < e < 3000 \text{ \AA}$

III.1.2. Méthode de mesure

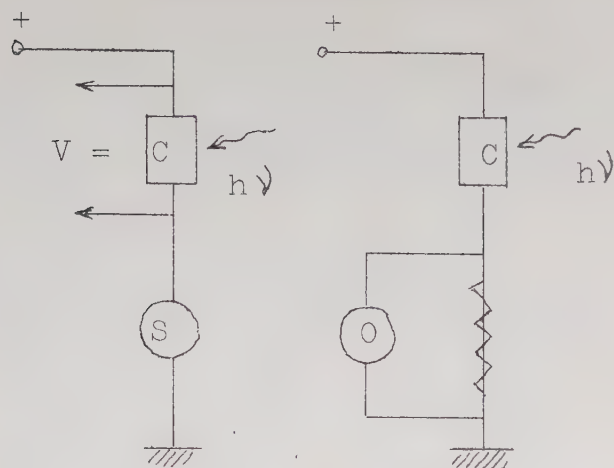


Figure 9

L'étude du courant traversant l'échantillon s'effectue avec un enregistreur Sefram, un galvanomètre A.O.I.P. ou au moyen d'un oscilloscope suivant les schémas indiqués sur la figure 9.

L'enregistreur est du type BG.VAC. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- grande sensibilité (10^{-9} A/mm)
- bonne résolution statique (0,2 mm) et dynamique permettant l'observation de petites déviations
- temps de réponse : 1 seconde.

III.1.3. Mesures préliminaires effectuées sur des monocristaux

Afin de mettre au point notre technique de mesure et d'obtenir quelques résultats préliminaires, nous avons examiné tout d'abord des monocristaux de sulfure de cadmium réalisés au laboratoire ou préparés suivant la méthode de Martineau (11).

III.1.3.1. Photoconductivité

La photoconductivité de ces échantillons, dont le montage est indiqué figure 6, a été principalement étudiée en fonction de la longueur d'onde incidente et de la tension appliquée. Le circuit de mesure très simple (figure 10) comporte un relais "sensitact" destiné à protéger le galvanomètre dans le cas où le champ trop intense provoquerait le claquage de la cellule.

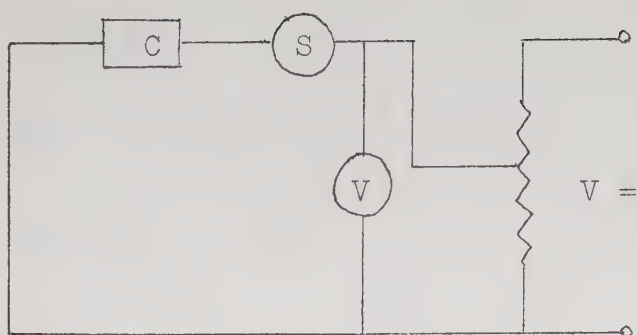


Figure 10

Les courbes de la figure 11 montrent la variation du photocourant en fonction de la longueur d'onde de la radiation excitatrice.

On observe que, quelles que soient la nature et la concentration en impuretés du monocristal, la courbe de réponse spectrale présente un maximum pour des longueurs d'onde supérieures à 5100 Å, valeur qui correspond à la longueur d'onde d'absorption du sulfure de cadmium.

De plus, lorsque la concentration en impureté croît, on constate d'une part un déplacement du maximum vers les grandes longueurs d'onde (figures 11 a et 11 b) et, d'autre part, un élargissement de la courbe de la réponse spectrale.

Enfin, si le monocristal est dopé au cuivre, un deuxième maximum apparaît (figure 11 c) vers 5750 Å, le premier étant situé vers 5150 Å. Les énergies d'activation sont de 2,41 eV pour le premier

maximum et de 2,10 eV pour le second, avec $E = \frac{ch}{\lambda} = \frac{1,239 \cdot 10^{-4}}{\lambda}$

λ en cm

E en électron-volts.

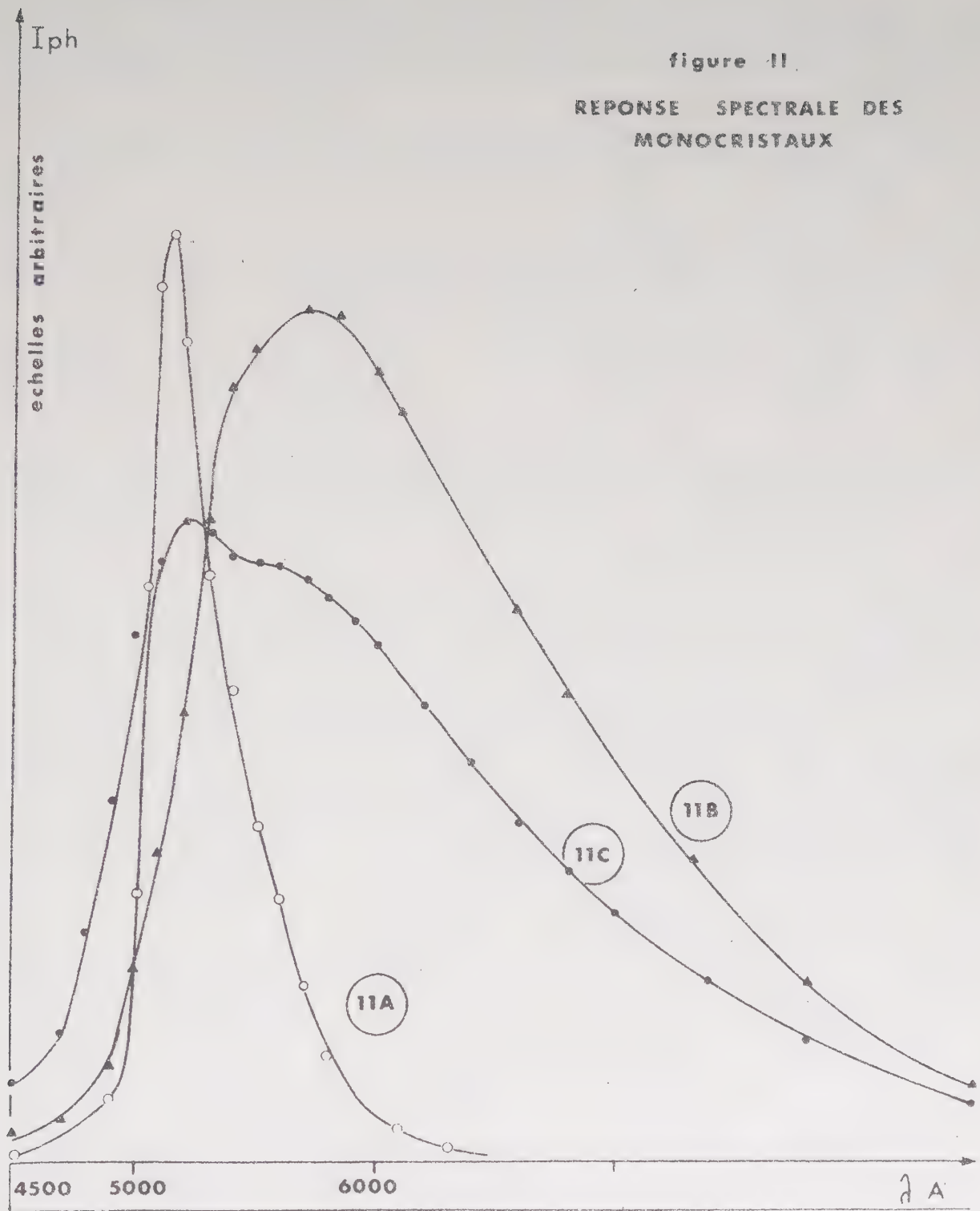
III.1.3.2. Luminescence

Les études de luminescence effectuées au laboratoire sur les mêmes cristaux ont montré que l'émission lumineuse émise sous irradiation électronique présente, généralement, à la température ambiante, deux maxima situés vers 5000 Å et 7200 Å (35).

Si le monocristal est pur, seule l'émission verte est observée (5000-5100 Å). Il en est de même avec un monocristal activé au cuivre ou à l'argent porté à une température supérieure à 300°C. Cette élévation de température, outre la disparition de la raie rouge (7200 Å), provoque un déplacement de la raie verte vers les grandes longueurs d'onde. D'une manière générale, les deux émissions varient en sens opposé avec la température. Un accroissement de la température renforce le vert et, inversement, le rouge est accru quand la température décroît.

.../...

figure II.
REPONSE SPECTRALE DES
MONOCRISTAUX



III.1.3.3. Conclusion

Cette étude sommaire nous a permis de connaître quelques caractéristiques utiles du sulfure de cadmium sous sa forme monocristalline. Dans ce cas, sa sensibilité est importante puisque le rapport des conductibilités à l'obscurité et en présence de lumière peut atteindre $10^5 - 10^7$.

De tels résultats sont en complet accord avec les travaux d'Avinor (3) et de Gross (36).

II.2. CARACTERISTIQUES D'OBSCURITE DES FILMS MINCES

III.2.1. Courant d'obscurité

On a vu que les trous ne participaient pas à la photoconductivité du sulfure de cadmium ; en appliquant la loi d'Ohm, nous avons alors :

$$i = \sigma E = n \mu_n \cdot e \cdot E$$

Cette équation laisse donc prévoir que, pour un champ appliqué donné, le courant I_0 et la résistance d'obscurité R_0 auront une valeur bien déterminée.

Il en est effectivement ainsi avec un monocristal.

Par contre, dans le cas d'une couche vaporisée, après interruption d'un éclairage, la résistance d'obscurité R_0 augmente d'abord très rapidement et croît ensuite plus lentement pendant plusieurs jours comme le montre le tableau de résultats suivant :

Cellule	Résistance Eclairement	2 minutes après inter- ruption	180 minutes après	48 heures après	192 heures après
I	$0,5 \cdot 10^6$ ohms	$0,74 \cdot 10^6$ ohms	$1 \cdot 10^6$ ohms	$1,3 \cdot 10^6$ ohms	$2,2 \cdot 10^6$ ohms
II	$2,3 \cdot 10^6$ -	$3,2 \cdot 10^6$ -	$3,9 \cdot 10^6$ -	$5,1 \cdot 10^6$ -	$8,5 \cdot 10^6$ -
III	$5,3 \cdot 10^6$..	$8 \cdot 10^6$ -	$11,5 \cdot 10^6$ -	$16 \cdot 10^6$ -	$24 \cdot 10^6$ -
IV	$8 \cdot 10^6$ -	$14,5 \cdot 10^6$ -	$27 \cdot 10^6$ -	$44 \cdot 10^6$ -	$82 \cdot 10^6$ -
V	$50 \cdot 10^6$ -	10^9 -			

.../...

Ces 5 cellules proviennent de la même vaporisation et ont la même surface sensible. L'échantillon n° I n'a subi aucun traitement thermique. Les couches II, III, IV ont été soumises à un recuit à l'air respectivement de 30 minutes, 60 et 120 minutes à 350°C. Le dépôt V a été dopé au cuivre (350°C - 120 minutes).

On constate donc que le vieillissement affecte surtout la résistance d'obscurité des échantillons non dopés.

Compte tenu de l'ordre de grandeur de ces temps de réponse il est parfois difficile d'atteindre expérimentalement une valeur très exacte du courant d'obscurité pour un champ bien déterminé.

Nous conviendrons donc d'appeler "échantillon reposé" une cellule qui est restée 24 heures ou plus dans l'obscurité en l'absence de tension appliquée. (37)

D'autre part, nos résultats mettent en évidence des effets de fatigue qui sont de nature irréversible quand on applique des tensions trop élevées pendant longtemps. Dans ce cas, la résistance de l'échantillon diminue.

De tels comportements ont déjà été remarqués par Wlérick (37) qui étudiait les applications photométriques de couches vaporisées de sulfure de cadmium dopées au cuivre.

III.2.2. Détermination de la résistivité

Nous avons calculé la résistivité, à la température ambiante, des cellules destinées aux études de photoconductivité. Nous avons réalisé deux sortes d'échantillons. D'une part, des plaquettes de dimensions finies :

$$AA' \times BB' \times e$$

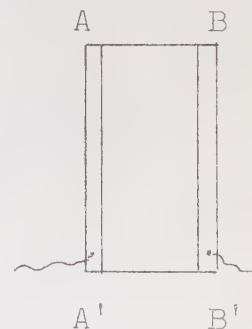
Les côtés AA' et BB' sont équipotentiels.

En appliquant la loi de Pouillet :

$$R = \rho \cdot \frac{AB}{e \cdot AA'}$$

avec e : épaisseur de la plaque

ρ : résistivité



Nous avons, d'autre part, réalisé des cellules de mesure sous forme de sandwiches In-CdS-In.

Les électrodes de base en indium, insuffisamment épaisses pour être conductrices dans le sens longitudinal, ont été recouvertes, extérieurement, d'une fine couche d'or. L'ensemble constitue alors des électrodes très conductrices et dont le contact ohmique avec le sulfure de cadmium est bon.

.../...

La figure 12 montre les sandwichs finalement réalisés Au-In-CdS-In-Au dont la résistance est égale à $R = \rho \frac{e}{S}$.

Les mesures sont effectuées avec des tensions appliquées beaucoup plus faibles ; cependant, la géométrie renforce considérablement le champ électrique dans la couche de sulfure.

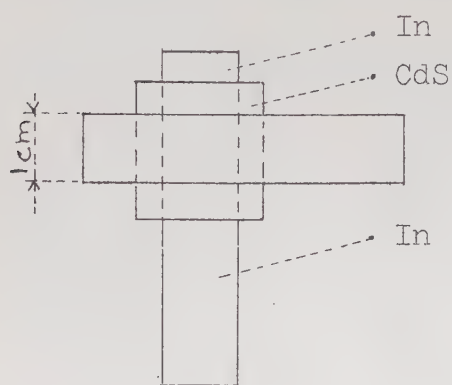


Figure 12

L'épaisseur des couches varie de 800 Å à 2000 Å. La surface active est de 1 cm². Il faut cependant remarquer que la densité de courant peut ne pas être la même en tous les points de la surface. Généralement, la résistivité calculée à partir des sandwichs est plus faible que celle des cellules précédentes.

Résultats

a) Influence de la température du support.

La résistivité des échantillons croît quand on augmente la température du support de vaporisation.

Celle-ci passe de 0,1 à 10 ohm-cm pour des dépôts obtenus à la température ambiante à 10³ ohm-cm quand les dépôts sont réalisés vers 160°C-180°C.

b) Traitement thermique

La durée du traitement thermique à 300°C effectué à l'air influe peu sur la résistivité mais accroît, par contre, la photosensibilité de la couche ainsi traitée.

D'autre part, l'augmentation de la température du recuit se traduit par un accroissement de la résistivité d'obscurité de cellules identiques. On est cependant limité par l'état de surface de l'échantillon qui se détériore si la température dépasse 450°C.

c) Activation

Si l'on effectue le même traitement (temps de maintien et température identiques) en présence, cette fois, d'activateurs, on constate une variation plus importante des caractéristiques d'obscurité des films minces.

La résistivité augmente avec la durée et la température du traitement. La diffusion du cuivre dans le réseau de CdS est plus rapide que celle de l'argent.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Support de Vaporisation θ	Traitement thermique			Activateur	Résistivité d'obscurité
θ amb.	2 à 5 h	350°C	Air	-	0,1 à 10 ohm-cm
160°C à 180°C	2 à 5 h	350°C	Air	-	10^2 à 10^3 ohm-cm
160°C à 180°C	1 à 5 h	300°C	Air	Ag	10^3 - 10^4 ohm-cm
160°C à 180°C	1 à 2 h	300°C	Air	Cu	10^5 ohm-cm
160°C à 180°C	1 à 2 h	380°C	Air	Cu	10^6 - 10^7 ohm-cm
Monocristal				pur	10^{12} ohm-cm
Monocristal				dopé Cu	entre 10^9 et 10^{12}

Ces résultats montrent bien la différence entre un recuit et un traitement thermique d'activation qui s'effectue dans une poudre dopée. Dans ce dernier processus, l'action du recuit sur le réarrangement du réseau cristallin s'accompagne d'une diffusion d'impuretés.

Pour les films vaporisés de CdS, la conductivité d'obscurité est très sensible à la structure cristalline de l'échantillon ainsi qu'à sa composition.

III.2.3. Coefficient d'émission secondaire et conductivité

Le sulfure de cadmium, soumis à une irradiation électronique, émet des électrons secondaires. Le coefficient δ , rapport de l'intensité secondaire émise I_s à l'intensité primaire reçue I_p , caractérise cette émission. Les mesures de ce coefficient d'émission secondaire ont été réalisées sur des couches vaporisées et des monocristaux (22) (39).

.../...

III.2.3.1. Pour des conditions expérimentales bien déterminées, le coefficient d'émission secondaire des monocristaux est toujours inférieur à celui d'une couche vaporisée. Ainsi, à la température ambiante, et pour une tension d'accélération des électrons incidents de 5.10^3 volts, δ est égal à 1 pour un monocristal ; il est compris entre 1,4 et 1,5 dans le cas d'un film mince qui n'a subi aucun traitement.

III.2.3.2. D'une façon très générale, nous avons constaté que la valeur du coefficient δ d'un échantillon vaporisé est fonction des traitements thermiques auxquels il a été soumis :

a) Des recuits effectués à 350°C à l'air provoquent une diminution de δ dont la valeur initiale est alors de 1,35. Si la durée de maintien est augmentée, δ diminue. Il en est de même si l'on augmente la température en gardant des durées de traitement identiques.

b) Si on se place dans les mêmes conditions de température et de temps de maintien (350°C par exemple et 3 h) sous atmosphère inerte (azote ou argon), le coefficient δ décroît jusqu'à 1,2. Il diminue encore (1,1 environ) quand le recuit est effectué en présence d'hydrogène sulfuré (dans ce cas, le nombre de lacunes soufre dues à l'excès de cadmium pourrait être compensé).

Ainsi, ces mesures montrent bien que le coefficient d'émission secondaire d'une couche vaporisée tend vers 1 quand la structure de l'échantillon se rapproche de celle d'un monocristal.

Comme la résistivité d'obscurité, δ dépend de la structure de l'échantillon et du processus de recristallisation.

III.2.4. Variation de la résistance d'obscurité avec la tension appliquée.

L'étude des caractéristiques $I = f(V)$ à l'obscurité montre que la couche vaporisée ne se comporte pas comme une résistance morte idéale. La résistance R_0 de la cellule varie avec la tension et diminue quand celle-ci augmente. A l'obscurité, la concavité de la courbe est toujours tournée vers les I positifs (figure 13).

A la température ambiante, les caractéristiques d'un échantillon, activé ou non, ne sont pas ohmiques. Il faut cependant remarquer que l'augmentation des impuretés diminue la déviation par rapport à la loi d'Ohm. On peut représenter la variation intensité-tension par une relation de la forme $I = aV^n$.

Dans les échantillons les plus conducteurs, nous pouvons considérer deux régions (figure 13).

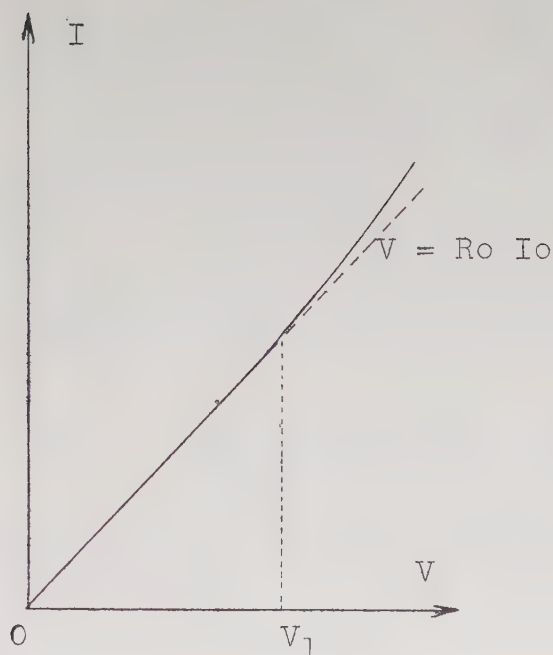


Figure 13

Une première partie linéaire pour une tension $V < V_1$ permet de définir une résistance d'obscurité R_0 bien déterminée. La loi d'Ohm est alors vérifiée : $V = R_0 \cdot I_0$.

Dans une deuxième région $V > V_1$, la résistance R_0 décroît avec la tension appliquée. Nous constatons, d'autre part, que la tangente à la courbe est alors telle que $\frac{\Delta V}{\Delta I} = R'_0 < R_0$.

De plus, pour des champs appliqués de l'ordre de 350 à 400 volts/cm, la valeur du courant d'obscurité n'est pas atteinte instantanément et augmente lentement avec le temps d'application.

Les mêmes essais effectués à la température ambiante et sous vide (10^{-5} mm Hg) donnent des résultats identiques à ceux obtenus à la pression atmosphérique.

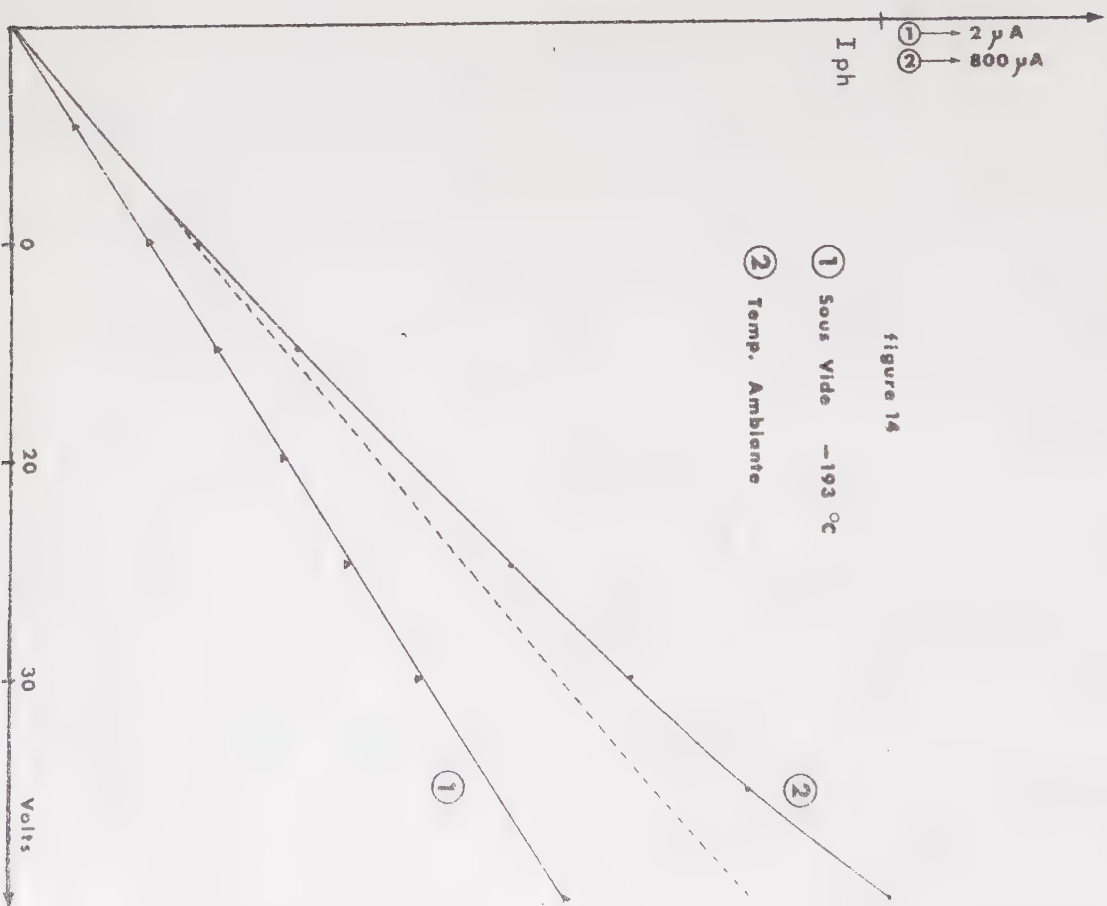
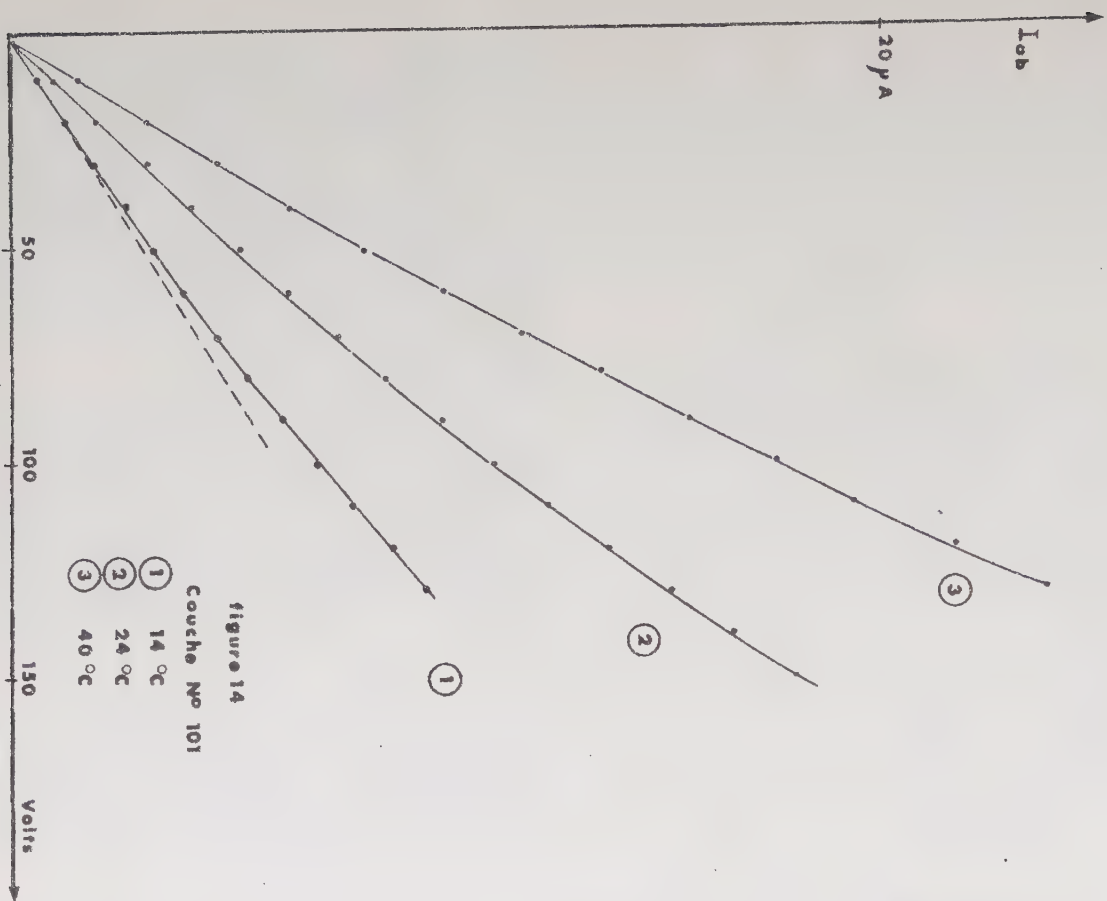
Par contre, l'influence de la température est plus importante. Nous avons effectué des mesures sur le microscope à balayage dont le porte-objet permet de faire varier la température de l'objet de façon continue entre -193°C et plus de 200°C (22). Pour des températures supérieures à l'ambiante, la courbure des caractéristiques $I(V)$ est accrue. Au contraire, quand l'échantillon est refroidi (-193°C), on constate d'une part une très forte diminution de la conductivité et, d'autre part, la disparition de la déviation par rapport à la loi d'Ohm (figure 14). Si la couche vaporisée est à nouveau chauffée, la déviation réapparaît.

Des résultats identiques sont observés pour de faibles éclaircissements.

Afin de vérifier l'influence des contacts aux électrodes, nous avons observé que les mêmes courbes étaient obtenues quand la polarité était inversée.

En conclusion, nous voyons que la déviation par rapport à la caractéristique ohmique théorique diminue quand la résistivité de l'échantillon augmente ou quand la température d'observation diminue.

Des mesures sur des cellules sandwiches que nous avons précédemment décrites aboutissent à des graphes $I(V)$ linéaires. Dans ce cas, la distance entre les électrodes est de l'ordre de grandeur des grains (1000 Å).



On peut concilier ces divers résultats en disant que $V = R_o I$ quel que soit I , mais que R_o dépend de la température réelle du dispositif et de la résistance inter cristallite. La courbe $R_o(T^{\circ}C)$ décroît quand la température augmente.

La température réelle, liée à la puissance dissipée, comporte très grossièrement un terme en V^2 responsable de la courbure aux fortes valeurs.

De plus, l'inertie thermique des films vaporisés peut rendre compte de l'établissement non instantané de l'intensité quand la tension est élevée. Aux basses températures, les échauffements locaux sont peu probables, ce qui favorise la linéarisation.

III.2.5. Influence de la température sur le courant d'obscurité.

L'excitation thermique intervient dans un semi-conducteur pour fixer le courant d'obscurité. Nous avons étudié l'évolution de ce courant en fonction de la température de la cellule de mesure.

Les échantillons utilisés sont du même type que les cellules précédentes.

III.2.5.1. Les caractéristiques $I = f(\theta)$ tracées dans un faible intervalle de température ($20^{\circ}C$ jusqu'à $75^{\circ}C$), pour des échantillons placés à l'air, sont données figure 15. La position relative de ces courbes dépend, là encore, du mode de préparation de la couche mince, c'est-à-dire des défauts de structure et de la concentration en activateurs. Ces essais ont été réalisés afin d'observer l'influence d'une légère variation de température sur le courant d'obscurité. Les résultats nous ont conduit à thermostatier nos échantillons.

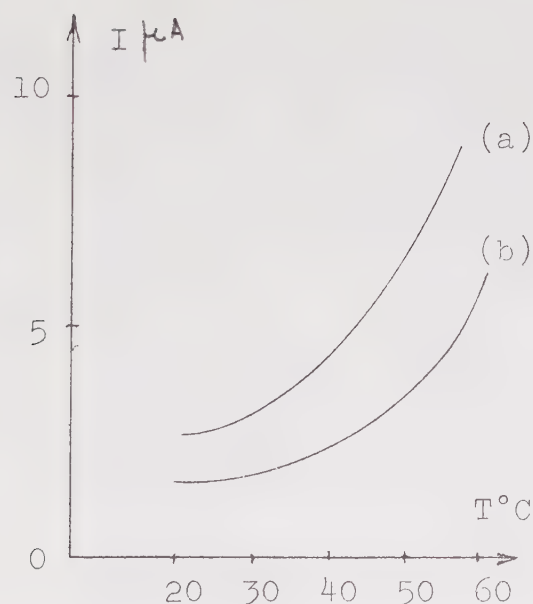
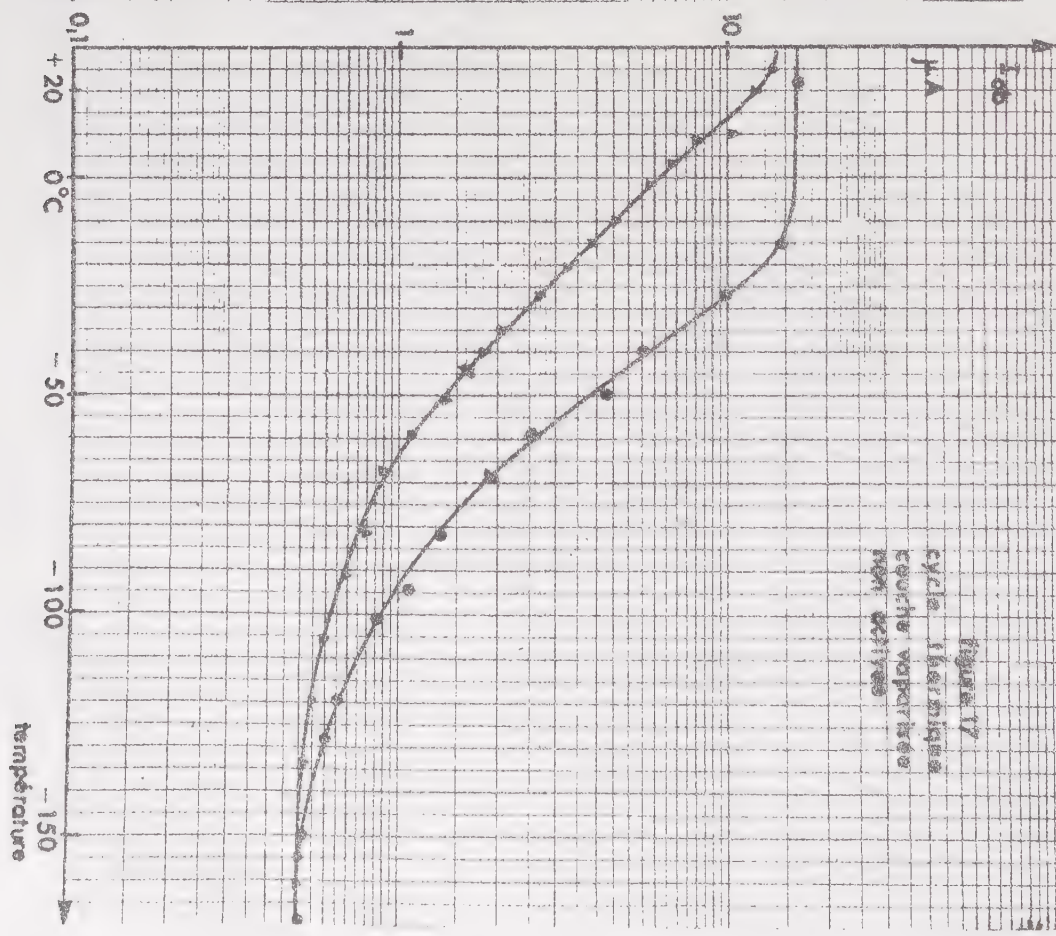
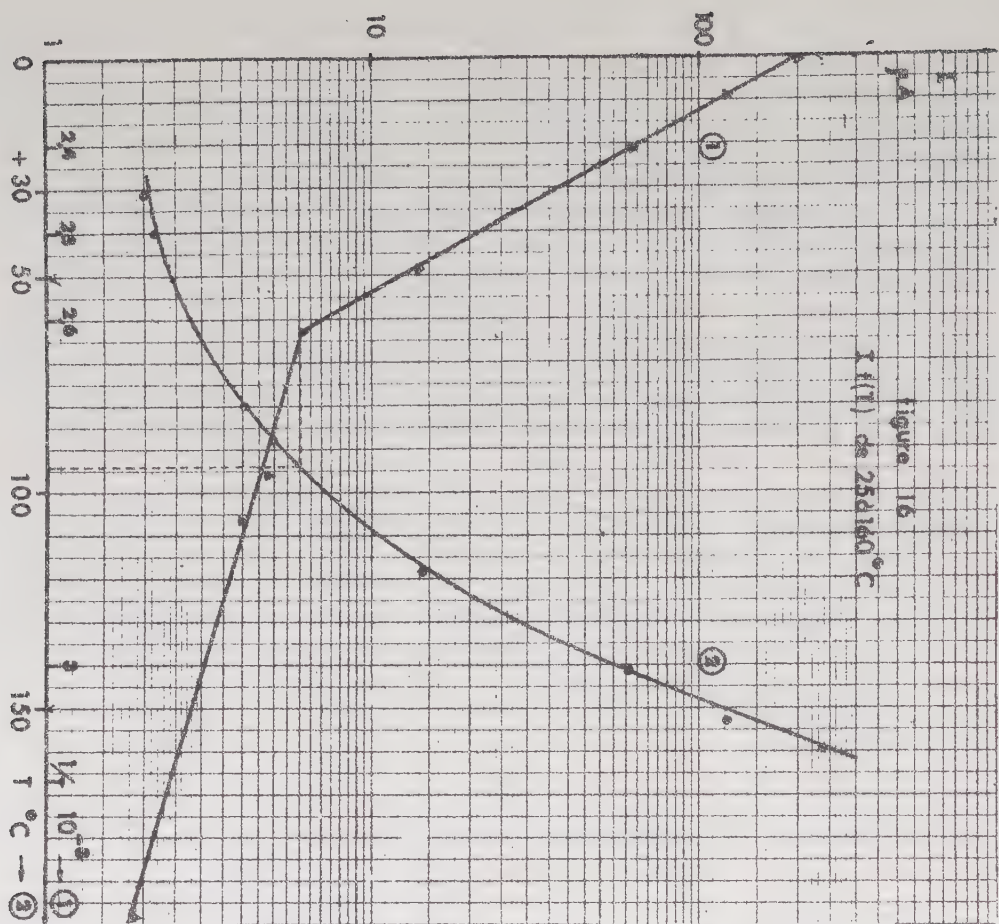


Figure 15

Les courbes $I(T)$ sont exponentielles et nous avons des droites si l'on porte le courant d'obscurité en ordonnées logarithmiques. La loi classique $I = I_o \exp.(-\frac{E}{kT})$ est bien vérifiée. L'accroissement de température libère par activation

.../...



thermique des électrons qui participent ensuite au courant d'obscurité (27).

D'autre part, le coefficient de température $\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta T}$ est négatif ce qui est normal pour un semi-conducteur. Il est de l'ordre de 1 à $5 \cdot 10^{-2}$ et croît légèrement quand la température du recuit subi par le film, après vaporisation, augmente. L'introduction d'impuretés correspond à des variations de même sens.

Nous avons cependant observé quelques fluctuations d'une cellule à une autre préparée dans les mêmes conditions. L'ordre de grandeur des variations de α reste faible ($\times 10$) et l'influence des divers facteurs de préparation est beaucoup moins nette que pour la résistivité.

III.2.5.2. La conductivité d'obscurité a été étudiée dans des intervalles plus importants de température. La cellule est alors placée sous vide et la température peut varier de -193°C à plus de 200°C . Nous sommes limités pour les valeurs supérieures de T par le point de fusion des électrodes et la diffusion de l'indium ou du gallium dans la couche vaporisée.

Dans ce cas, nous vérifions, à nouveau, que la résistivité diminue quand la température augmente et inversement.

Des changements de pente apparaissent dans le tracé des droites $\log I = f(1/T)$. En particulier, dans le cas des couches vaporisées légèrement dopées, une discontinuité ressort pour une température de $90-100^{\circ}\text{C}$ environ (figure 16). De même, quand la température est inférieure à 0°C , une cassure est mise en évidence.

Si les couches déposées ont une résistivité assez importante (10^5 ohm-cm), il existe un phénomène d'hystérésis au cours des cycles de chauffage et de refroidissement (figure 17). Cette inertie thermique n'existe pratiquement pas pour des films minces résistants.

L'énergie d'activation E, calculée à partir de la pente des droites $\log I = f(1/T)$, varie de 0,1 à 0,60 eV et dépend, comme nous l'avons vu, de l'intervalle de température considéré. D'une manière générale, elle est plus faible quand la résistivité de la couche, à la température ambiante, est plus faible.

III.2.6. Conclusion

Les mesures effectuées sur des couches vaporisées placées dans l'obscurité montrent que l'état de structure et la concentration en impuretés sont très importants dans la détermination des caractéristiques.

La conductivité et le coefficient d'émission secondaire sont deux grandeurs qui peuvent caractériser l'état du solide et qui semblent liées au même processus électronique.

D'une manière générale, les couches vaporisées ont un comportement à froid proche de celui des monocristaux de CdS (40), mais il est nécessaire de bien préciser les conditions de préparation et d'expérimentation pour pouvoir comparer les résultats. La structure granulaire des films minces peut être un obstacle à l'application, sans discernement, des concepts théoriques généralement employés dans le cas des monocristaux.

Il faut, en effet, signaler que la conductivité d'un semi-conducteur est liée à la mobilité des porteurs de charge. Celle-ci, mesurée par effet Hall, est de l'ordre de $5 \text{ cm}^2/\text{volt-sec.}$ pour des échantillons vaporisés et étudiés dans l'obscurité (20). Elle dépend, cependant, du processus de préparation et du mécanisme de recristallisation. Ainsi, pour des échantillons préparés par la méthode de Gilles et de Gakenberghe, les résistivités sont importantes, de l'ordre de 10^8 ohm-cm et la mobilité des électrons libres peut atteindre $30 \text{ cm}^2/\text{volt-sec.}$ (18)(38)(44). Malgré tout, ces valeurs restent très inférieures à celles généralement admises pour les monocristaux : 200 à $250 \text{ cm}^2/\text{volt-sec.}$

II.3. PHOTOCONDUCTIVITE ET LUMINESCENCE DES FILMS MINCES

=====

III.3.1. Réponse spectrale des couches vaporisées

Nos premiers essais ayant consisté à étudier la réponse spectrale des monocristaux, le même dispositif a été adopté pour les cellules vaporisées. La couche est éclairée de façon uniforme par un faisceau incident de lumière monochromatique.

Nous avons tenu compte de la légère variation du courant d'obscurité avec le temps. En outre, dans le cas d'une irradiation bien déterminée, le photocourant n'atteint pas immédiatement sa valeur d'équilibre. Après chaque changement de longueur d'onde incidente, nous avons attendu plusieurs minutes avant de mesurer le courant correspondant. Compte tenu de cette attente, nous étions alors certain que le photocourant avait atteint les 9/10 de sa valeur maximale.

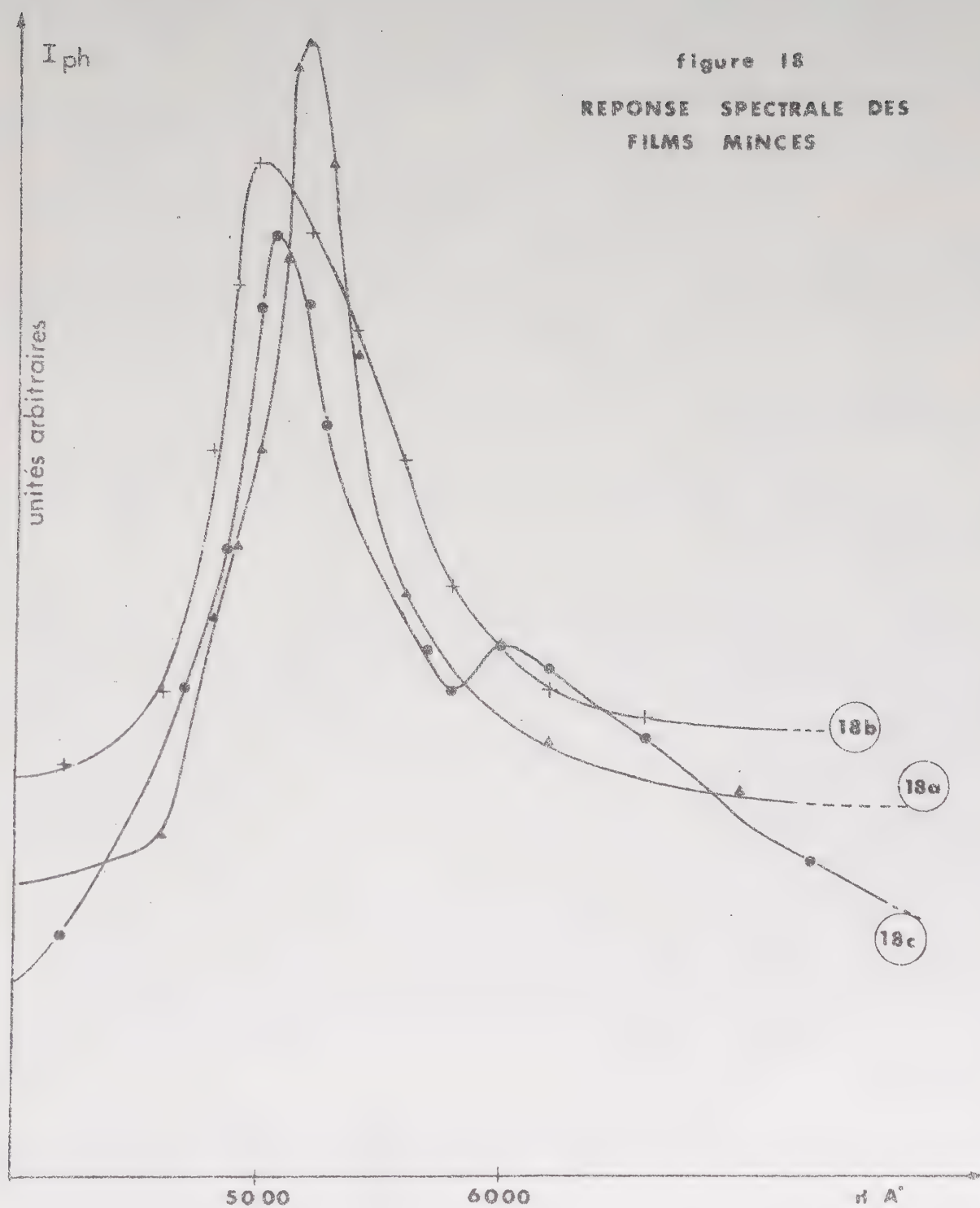
Les courbes de réponses spectrales obtenues (figure 18) sont analogues à celles des monocristaux (figure 11). On constate que

- Dans le cas de films non dopés, les maxima sont généralement situés entre 5000 Å et 5200 Å (figure 18). La position du maximum et la sensibilité (gain) des cellules varient légèrement d'un échantillon à un autre préparé dans les mêmes conditions (figure 18 a et 18 b).

- Le traitement thermique auquel on soumet les films minces influe peu sur la position du maximum. Le pic du photocourant se rapproche très légèrement des grandes longueurs d'onde (5200 Å) quand l'épaisseur de la couche augmente.

figure 18

REPONSE SPECTRALE DES
FILMS MINCES



La photoconductivité des échantillons dopés au cuivre (traitement thermique de 4 à 8 heures entre 350° et 400°C) est caractérisée par deux maxima de la courbe de réponse spectrale (figure 18 c) : le premier est situé entre 5000 et 5200 Å, le deuxième apparaît vers 5600-6000 Å. L'intensité relative de ces deux pics est d'autant mieux marquée que la tension appliquée est faible.

III.3.2. Luminescence

Si l'on étudie la luminescence des échantillons sous irradiation ultra-violette, seule l'émission rouge apparaît.

Sous irradiation électronique, la luminescence des cellules vaporisées ne peut être décelée au spectroscopie ; par contre, l'étude faite au microscope à balayage en utilisant un photomultiplicateur (21) met en évidence une luminescence rouge moins intense que celles des monocristaux de CdS.

III.3.3. Conclusion

Les courbes de réponse spectrale permettent de situer à 2,45 eV approximativement, la bande interdite pour des couches vaporisées.

La recombinaison directe électron-trou doit être négligeable puisque les échantillons vaporisés ne présentent pas de luminescence verte quand ils sont irradiés en lumière ultra-violette. On peut donc admettre que ces recombinaisons se font par des centres qui se trouvent dans la bande interdite. Elles doivent, en effet, mettre en jeu des énergies inférieures à la largeur de bande puisque ne se matérialisant plus dans le domaine du vert.

D'autre part, la diminution de la luminescence rouge par rapport à celle des monocristaux indique que la concentration des pièges dans les couches vaporisées, dopées ou non, est plus grande que celle des centres donneurs.

On a, en effet, montré que la section de capture des centres activateurs (Ag ou Cu) pour les électrons libres (10^{-21} cm²) est plus faible que celle des pièges (10^{-14} cm² pour les trappes situées à 0,83 eV au-dessous de la bande de conduction). (42)(44)

...../.....

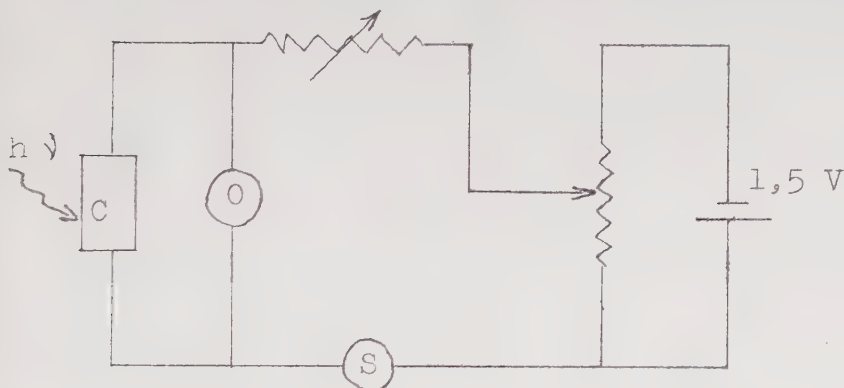
II.4. REPONSE A L'ECLAIREMENT MONOCHROMATIQUE

Nous avons observé la croissance du photocourant produit par une excitation lumineuse faible. Après avoir atteint la saturation, l'arrêt de l'irradiation photonique provoque une décroissance, plus ou moins longue, de la photoconductivité.

Les constantes de temps de ces phénomènes sont liées aux concentrations des pièges et des centres de recombinaisons dans la bande interdite.

III.4.1. Mesure de l'éclairement

Le flux lumineux reçu par la cellule, à la sortie du système optique, dépend de la longueur d'onde sélectionnée par le monochromateur et de l'intensité traversant la lampe à filament de tungstène qui sert de source lumineuse.



C : Cellule CA PC 45

O : Appareil de zéro

S : Enregistreur

Figure 19

cas, la réponse de la cellule est linéaire pour une longueur d'onde déterminée.

Nous réalisons ainsi une correspondance entre l'énergie transmise par le dispositif optique et l'intensité traversant la source lumineuse. La précision de ces mesures relatives est d'environ 2 %.

Pour obtenir des résultats de valeur absolue, il suffit de préciser l'énergie correspondant au point extrême (18 ampères) par une mesure calorimétrique.(43). Cette énergie, de l'ordre de 10 microwatts (figure 20) est déterminée à 10 % près.

Nous avons, tout d'abord, réalisé un étalonnage du flux énergétique par le dispositif ci-contre.

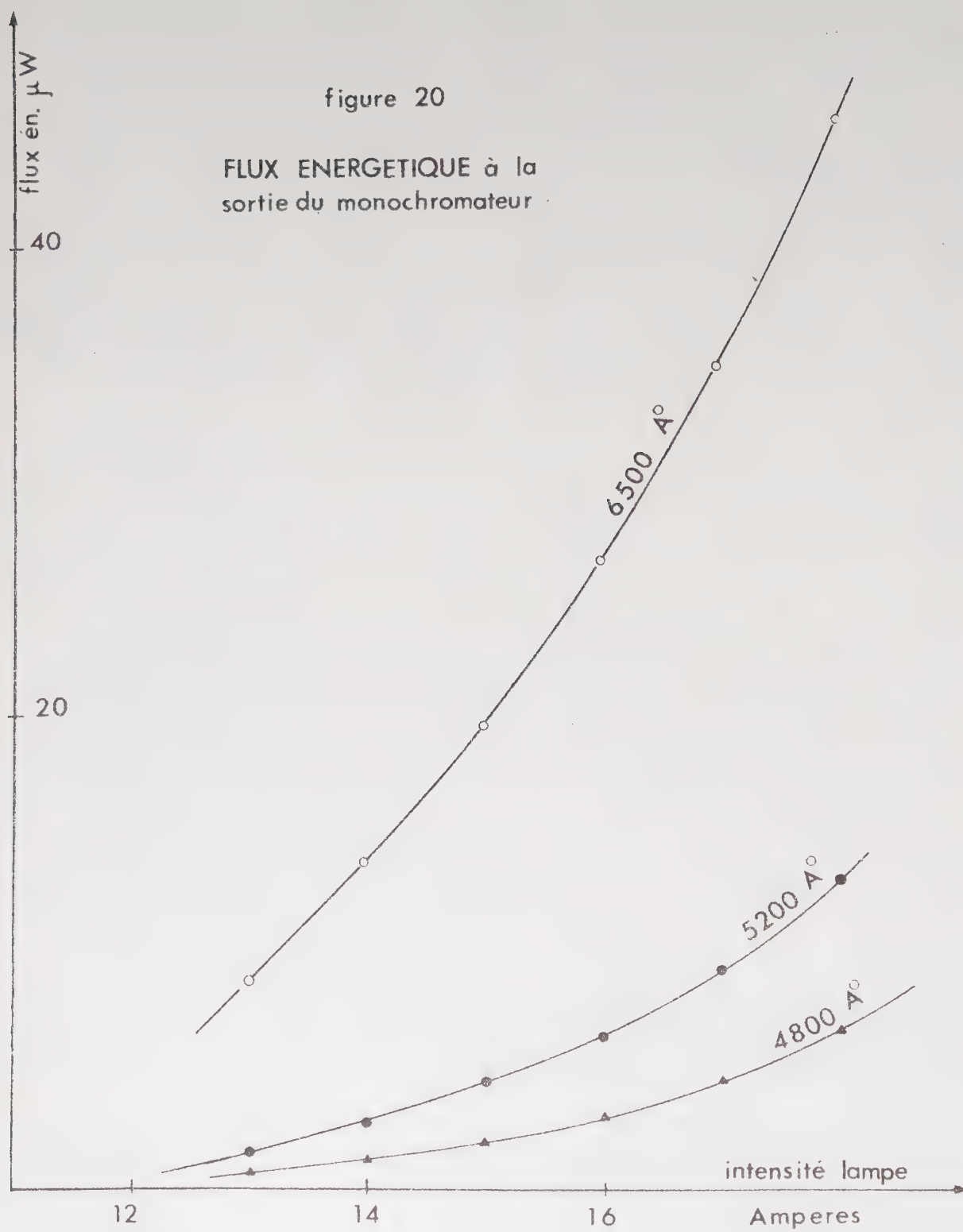
Pour cela, la lampe est alimentée sous une intensité variable de 10 à 18 ampères et on utilise la longueur d'onde de 5200 Å que nous adopterons, par la suite au cours de nos mesures.

La méthode consiste à mesurer le courant de court-circuit I d'une cellule à couches d'arrêt (Chauvin-Arnoux CA P 45) montée suivant le schéma de la figure 19. Dans ce

.../...

figure 20

FLUX ENERGETIQUE à la
sortie du monochromateur



III.4.2. Examen préliminaire des courbes de réponse

L'établissement du photocourant dépend de plusieurs paramètres qui sont, en particulier, l'intensité de la lumière incidente et les conditions de préparation des échantillons. Le temps mis pour atteindre l'état stationnaire est plus grand pour un film mince que pour une cellule monocristalline.

Nous avons reproduit, de nombreuses fois, la même expérience sur des cellules de mesures différentes et dans des conditions d'étude identiques.

III.4.2.1. Cas d'une seule cellule de mesure

Les variations du photocourant, en fonction du temps, conduisent à faire un certain nombre de remarques :

a) Pour une même cellule, les courbes bien que semblables, ne sont pas superposables et la saturation du photocourant n'est parfois pas atteinte. (figure 21)

Les résultats ne sont donc pas reproductibles quand, toutes choses égales par ailleurs, on ne tient pas compte des éclaircissements antérieurs, c'est-à-dire du passé récent, de la cellule étudiée.

b) Nous avons alors recommencé des cycles de mesures sur des films vaporisés laissés une dizaine d'heures dans l'obscurité. On observe alors que :

- la forme des courbes de réponse est analogue tant pour la croissance que pour le déclin du photocourant (figures 22 a et b)
 - pour une tension et un éclaircissement donnés, le courant d'obscurité diminue régulièrement ainsi que le courant de saturation. Le tableau ci-après met en évidence ces évolutions.

N° de courbe	53	54	55	56	57	58
$I_{0_{\mu A}}$	62	40	46	44,5	41	38
$I_M = I_S - I_{0_{\mu A}}$	59,2	58,5	44,5	40	36	39
$t \left(\frac{I_m}{2} \right) = \tau_{D \text{ mn}}$	44	45	47	44	45	45,5

Si l'on compare les temps nécessaires pour que l'intensité du photocourant soit égale à la moitié de la valeur maximum après arrêt de l'éclaircissement, on constate que ces temps sont pratiquement identiques pour une même cellule, quel que soit le courant de saturation, c'est-à-dire le flux lumineux incident.

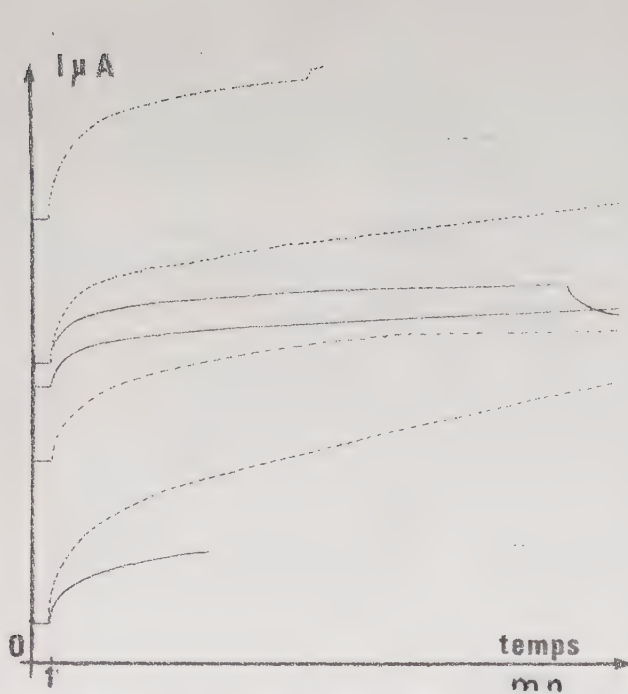


fig 21 couche vaporisée non reposée

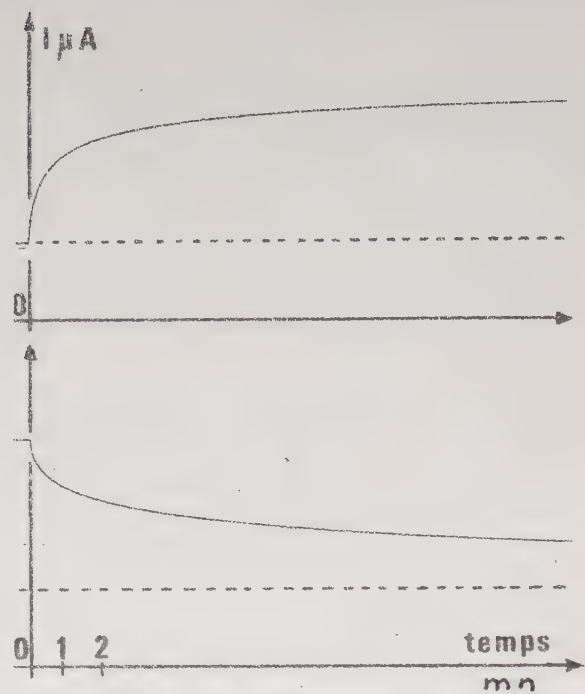


fig 22a couche vaporisée reposée et non activée

variation du photocourant en fonction du temps

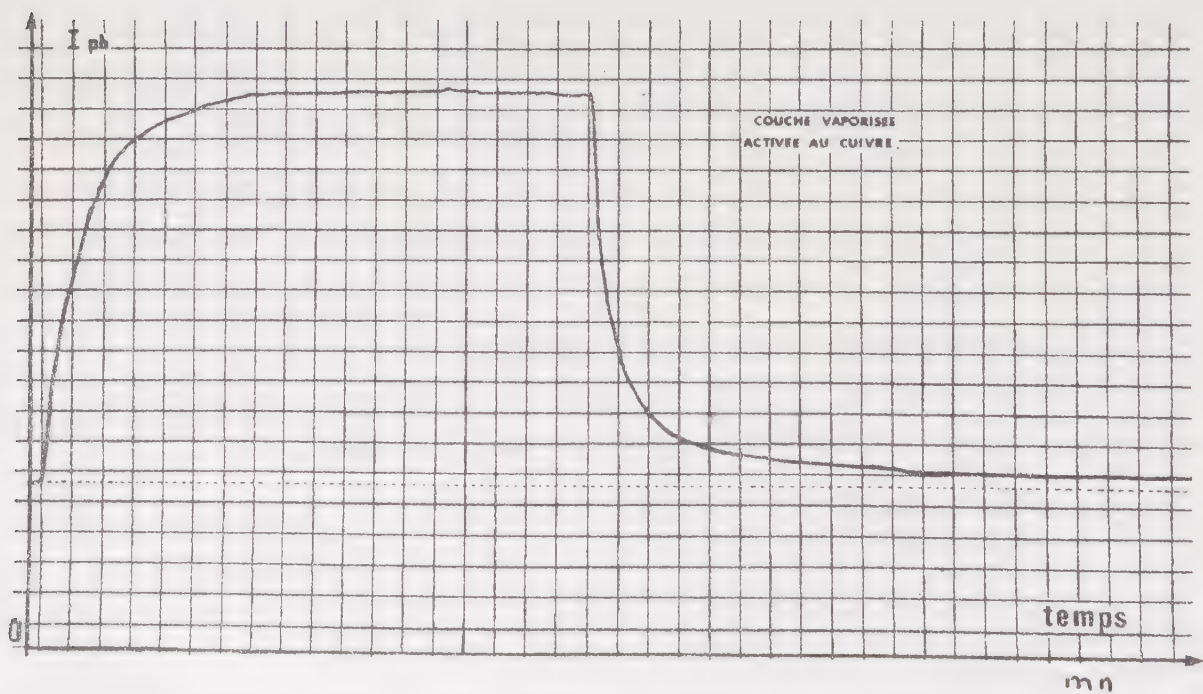


fig 22 b couche vaporisée activée au cuivre

c) Dans les conditions d'expérimentation adoptées, c'est-à-dire à la température ambiante et pour des flux lumineux peu intense l'état stationnaire n'est généralement atteint qu'après des temps d'irradiation supérieurs à 2 ou 3 heures. Toutefois, une élévation de la température ou un accroissement du flux lumineux diminue le temps de réponse de la cellule.

Il apparaît donc un effet cumulatif que l'on peut rapprocher de certains résultats obtenus sous irradiation électronique. Des expériences effectuées en microscopie à balayage (22) ont, en effet, montré que la conductivité des couches vaporisées de CdS croît jusqu'à une saturation. Alors que le photocourant dépend du flux de photons, la conductivité est fonction, dans ce cas, de la densité électronique incidente si bien que l'accroissement de cette dernière réduit le temps nécessaire pour atteindre la saturation.

D'autre part, la température semble avoir des conséquences différentes : tandis que, sous irradiation électronique, la cinétique du phénomène est d'autant plus rapide que la température est basse, on assiste, au contraire, à une augmentation du temps de réponse sous irradiation de photons.

III.4.2.2. Cas de plusieurs cellules vaporisées simultanément ou non

Compte tenu des éclaircissements antérieurs, l'allure des courbes de croissance ou de déclin du photocourant est comparable pour deux cellules différentes reposées. Quelle que soit la nature du dépôt (même vaporisation ou vaporisation séparée) nous obtenons des temps de réponse très grands (figures 22).

La réduction de la surface sensible du dépôt obtenue en diminuant la distance entre les deux électrodes, entraîne une réduction du temps moyen de déplacement des électrons libres entre l'électrode d'entrée et celle de sortie. D'autre part, le temps de transit est inversement proportionnel à la tension appliquée, donc au courant d'obscurité. En jouant sur ces deux facteurs, nous obtenons des courbes de réponse exactement reproductibles.

Les erreurs de mesure susceptibles de provenir d'une variation importante de la température ambiante ont été éliminées. Il convient, en effet, de souligner que notre local n'étant pas conditionné, des variations de 5 à 8°C pouvaient se produire dans le cycle diurne.

III.4.2.3. Etablissement du courant. Pré-éclairement

Avec des échantillons reposés, la cellule étant thermostatée, les courbes d'établissement et de décroissance du courant sont reproductibles.

Pour les cellules non dopées, le photocourant atteint rapidement les $3/4$ de sa valeur de saturation puis croît ensuite plus lentement quand on applique la tension avant d'éclairer la cellule.

Si, par contre, on éclaire le film mince sans tension préalable (figure 23) le photocourant prend instantanément sa valeur maximum dès que la tension de mesure lui est appliquée. La durée du pré-éclairement nécessaire est comprise entre 1 et 3 heures.

Il semble enfin que l'application du champ électrique E retarde la stabilisation du courant de saturation et s'oppose à l'effet produit par l'irradiation photonique.

D'autre part, la réponse à des variations secondaires de l'éclairement dépend de la structure et de la composition des échantillons ainsi que de l'intensité de la lumière incidente.

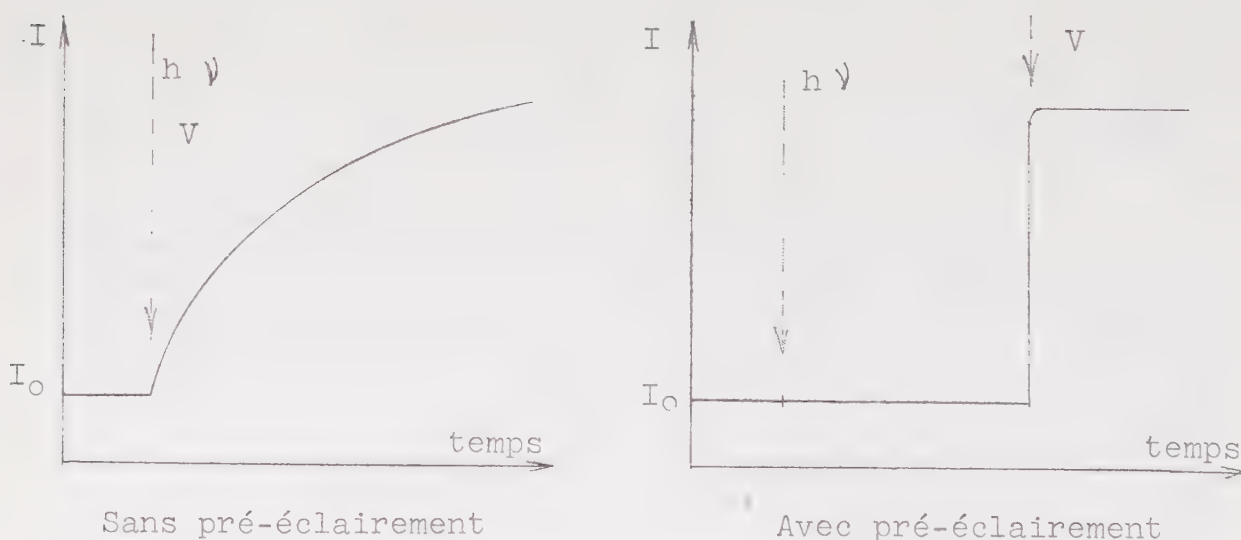


Figure 23

III.4.3. Etudes des courbes de décroissance du photocourant

Nous nous limiterons, par la suite, à l'étude des courbes de décroissance, le courant maximum étant atteint avec ou sans pré-éclairement.

La forme des courbes de déclin (figures 24 a et 24 b) ne correspond pas à une loi simple entre le photocourant et le temps et il est difficile de caractériser le processus transitoire par une simple constante. Pour avoir une base de comparaison, nous avons cependant défini le temps de réponse τ_D comme le temps nécessaire pour que le photocourant décroisse de la moitié de sa valeur maximale.

D'une manière générale, deux effets semblent régir la décroissance de la photoconductibilité :

- le premier, très rapide, se manifeste dès que l'irradiation lumineuse est interrompue : il correspond à la partie presque verticale de la courbe. La constante de temps est alors masquée par le temps de réponse de l'enregistreur Sefram (1 seconde).
- le second est beaucoup plus lent et se traduit par une constante de temps importante pouvant atteindre 80 à 100 minutes.

On peut remarquer qu'une expression de la forme :

$$f(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$$

rend assez bien compte de la loi de variation de τ_1 en fonction du temps dans le cas d'une couche vaporisée.

Il est facile de modifier les conditions expérimentales en faisant varier divers paramètres qui interviennent dans la cinétique du photocourant. Nous nous sommes efforcé de dégager l'influence de chacun d'eux.

a) Température

Une élévation de la température de la cellule étudiée provoque une augmentation du courant d'obscurité et du photocourant. Simultanément, le temps de réponse des courbes de décroissance diminue, que la couche vaporisée soit dopée ou non.

b) Activation

L'activation des films minces se manifeste par une modification des courbes de décroissance. L'expression proposée pour décrire la loi $I(t)$, dans le cas d'une couche non dopée, n'est plus valable. Le temps de réponse diminue fortement (figures 22 b et 24 b) et, parallèlement, la photosensibilité à la température ambiante est augmentée.

c) Intensité du flux lumineux

Pour une tension appliquée donnée, la température étant fixée à 21°C et la longueur d'onde à 5200 Å, le temps de réponse des cellules augmente quand l'intensité de l'éclairement diminue.

Les figures 24 a et 24 b montrent l'évolution des courbes de décroissance du courant après interruption du rayonnement excitateur.

Pour une couche vaporisée non activée (figure 24 a) les constantes de temps du déclin sont plus grandes (1 à 10 minutes) que celles obtenues avec des films minces, de même épaisseur, activés au cuivre (figure 24 b).

Les courbes 1, 2 et 3 correspondent respectivement à des énergies incidentes de 1, 3 et 10 microwatts.

III.4.4. Réponse à une impulsion lumineuse

Les cellules de mesure sont éclairées par des impulsions lumineuses brèves. La durée des éclairs est de $1 \cdot 10^{-7}$ seconde. Le photocourant traversant l'échantillon est étudié à l'oscilloscope suivant le montage de la figure 9.

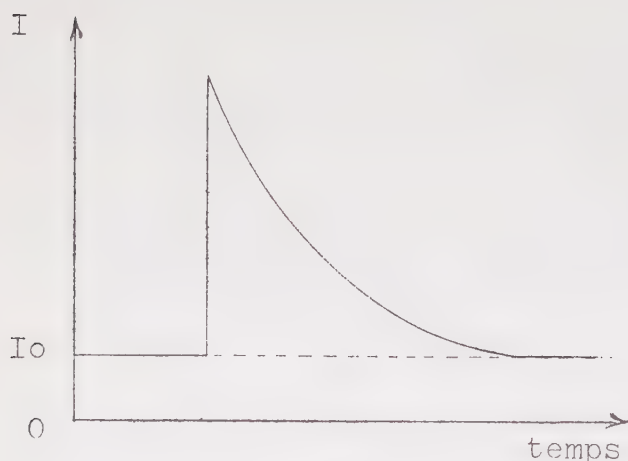


Figure 9

La génération de porteurs libres est alors limitée et nous obtenons une courbe de variations du photocourant, en fonction du temps, qui a la forme d'un pic correspondant à une croissance très rapide suivie d'une décroissance exponentielle durant 10^{-3} seconde environ. La durée du déclin a le même ordre de grandeur pour un échantillon monocristallin ou une couche vaporisée.

REMARQUE

a) Pour évaluer la constante de temps correspondant à la deuxième partie des courbes de décroissance, on trace, en coordonnées semi-logarithmiques, le graphe $x(t)$ de la courbe $I f(t)$ avec $x = \Delta I$ (figure 25).

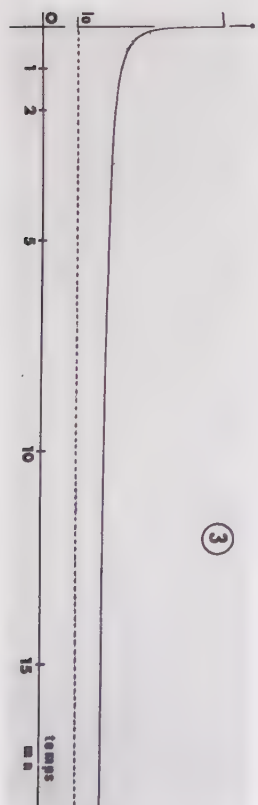
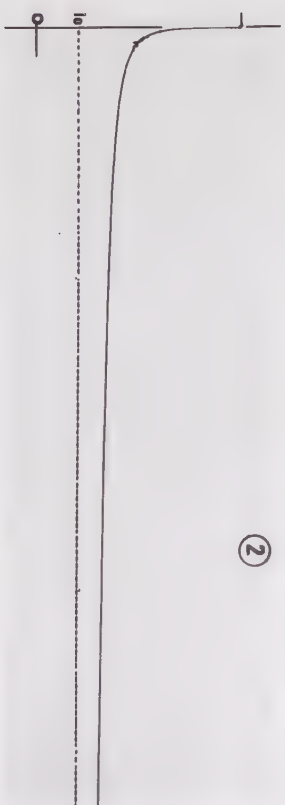
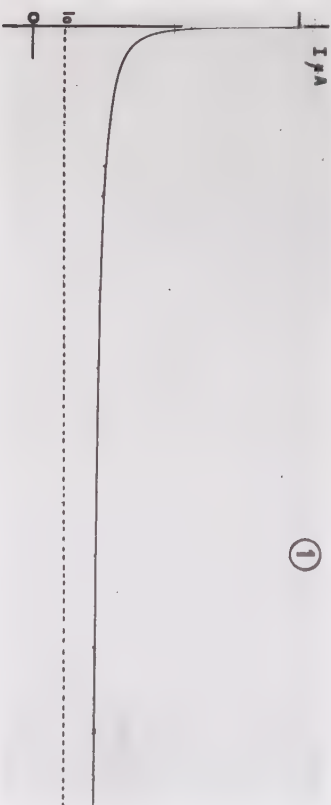
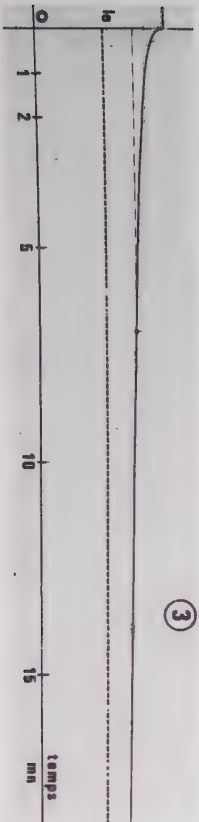
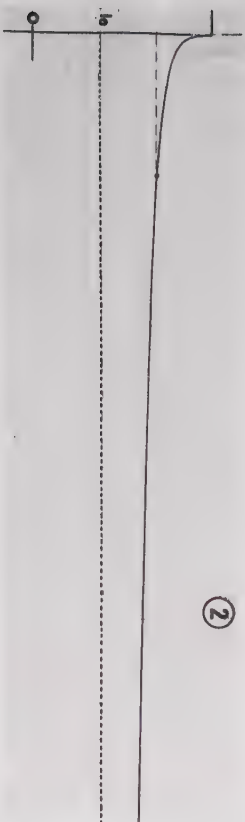
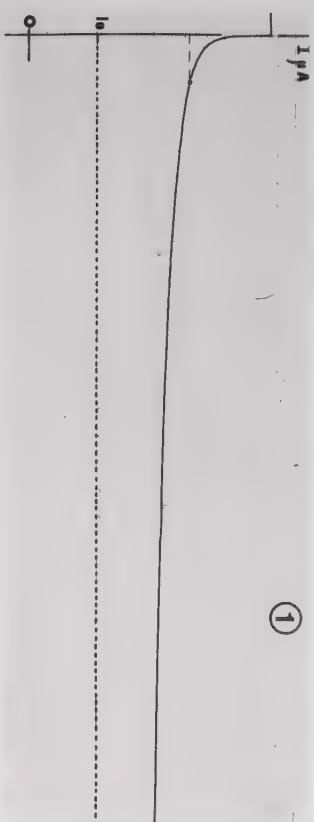
En adoptant la loi $f(t) = A_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) + A_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2})$ nous avons :

fig.24 COURBES DE DECROISSANCE DU PHOTOCOURANT

TENSION APPLIQUÉE 70 VOLTS LONGUEUR D'ONDE 5200 Å ÉCLAIREMENT VARIABLE

②4A COUCHE VAPORISÉE NON DOPÉE

②4B COUCHE VAPORISÉE ACTIVÉE AU CUIVRE



$$\text{pour } t = 0 \quad f(t) = A_1 + A_2$$

$$\text{pour } t \rightarrow \infty \quad \text{avec } \tau_2 \gg \tau_1$$

$$A_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2}) \gg A_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1})$$

d'où l'expression asymptotique :

$$\log f(t) \approx \log \left[A_2 \exp(-\frac{t}{\tau_2}) \right] = \log A_2 - \frac{t}{\tau_2}$$

De la partie linéaire (figure 25) on déduit τ_2 et on aura, graphiquement :

$$\begin{cases} A_1 + A_2 \\ A_2 \text{ et par différence } A_1 \\ \tau_2 \end{cases}$$

Si t est voisin de 0, on peut déterminer τ_1

$$A_1 \exp(-\frac{t}{\tau_1}) \approx A_1 (1 - \frac{t}{\tau_1})$$

$$f(t) \approx A_1 + A_2 + t \left(\frac{A_1}{\tau_1} + \frac{A_2}{\tau_2} \right)$$

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_0 = \frac{A_1}{\tau_1} + \frac{A_2}{\tau_2}$$

Mais on admet, ici, que l'incertitude est grande sur $\left(\frac{df}{dt} \right)_0$, $A_1 + A_2$ et d'autre part, la constante de temps du servomécanisme d'enregistrement masque la vraie valeur de τ_1 .

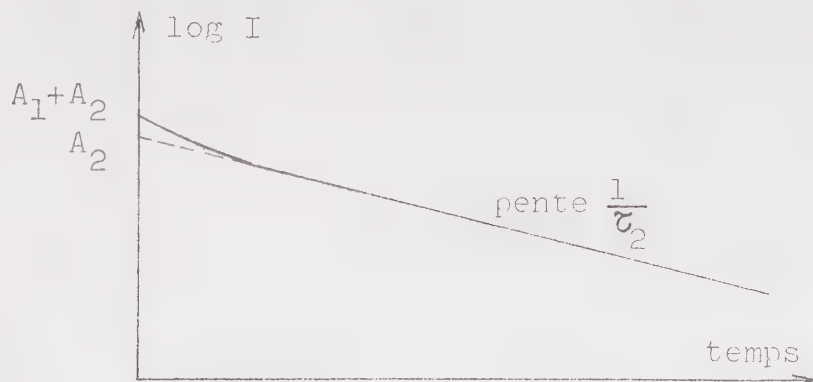
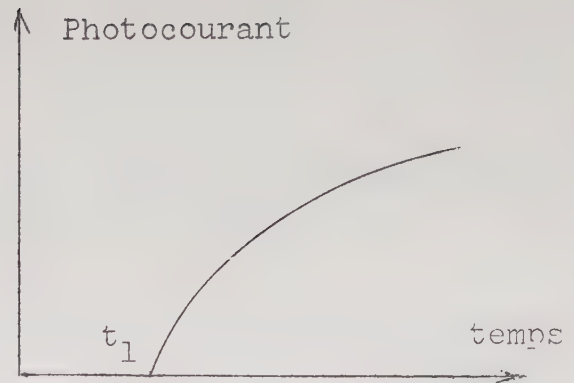
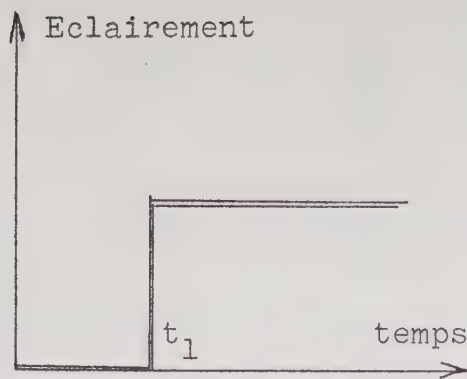
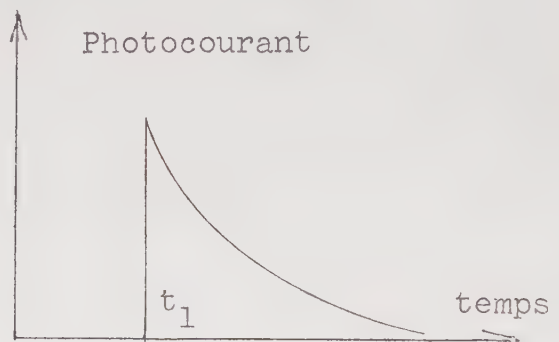
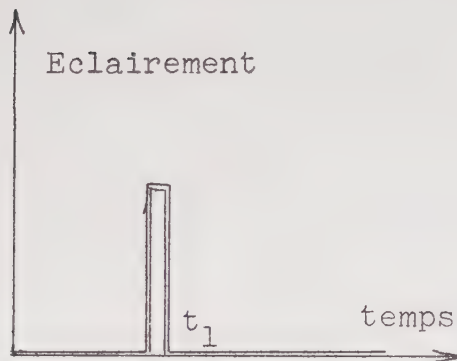


Figure 25



26 a - Réponse à un éclairement continu



26 b - Réponse à une impulsion lumineuse

b) On peut, d'autre part, étudier théoriquement la réponse à ces impulsions lumineuses.

Pour l'échelon (figure 26 a), on avait une réponse de la forme :

$$A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}}$$

en utilisant la transformation de Laplace :

$$A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \supset \frac{A_1}{p + \frac{1}{\tau_1}} + \frac{A_2}{p + \frac{1}{\tau_2}}$$

L'excitation étant $U(t) \supset -\frac{k}{p}$ (figure 26 b), l'ensemble considéré comme linéaire a une fonction de transfert :

$$F(p) = -\frac{1}{k} \frac{A_1}{p + \frac{1}{\tau_1}} + \frac{A_2}{p + \frac{1}{\tau_2}}$$

C'est la réponse à $\delta \square 1(p)$

$$F(p) \square + k \frac{A_1}{\tau_1} e^{-\frac{t}{\tau_1}} + k \frac{A_2}{\tau_2} e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \text{ expression temporelle.}$$

Aux faibles valeurs de t , compte tenu de ce que $\tau_1 \ll \tau_2$ et donc $\frac{1}{\tau_1} \gg \frac{1}{\tau_2}$:

$$F(t) \neq k \frac{A_1}{\tau_1} \left(1 - \frac{t}{\tau_1}\right) + \frac{A_2}{\tau_2} \left(1 - \frac{t}{\tau_2}\right)$$

$$\neq k \frac{A_1}{\tau_1} + \frac{A_2}{\tau_2} - t \left(\frac{A_1}{\tau_1^2} + \frac{A_2}{\tau_2^2}\right)$$

Cette approximation linéaire, tangente à l'origine de la réponse véritable s'annule en :

$$t = \frac{\frac{A_1}{\tau_1} + \frac{A_2}{\tau_2}}{\frac{A_1}{\tau_1^2} + \frac{A_2}{\tau_2^2}} = 1 \frac{\frac{A_1}{\tau_1^2} + \frac{A_2}{\tau_1 \tau_2}}{\frac{1}{\tau_1^2} + \frac{A_2}{\tau_2^2}} \neq \tau_1$$

dès que $\frac{A_2 \tau_1}{A_1 \tau_2} \ll 1$, ce qui semble être le cas.

On trouve, en effet, expérimentalement : $\tau_1 = 1$ ms, ce qui est cohérent avec les hypothèses faites.

.../...

CHAPITRE IV

ESSAI D'INTERPRETATION

IV.1. CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DES FILMS MINCES

=====

Les expériences décrites précédemment montrent que les résultats obtenus sont très proches des phénomènes observés avec les monocristaux de sulfure de cadmium.

Les écarts sont dus essentiellement aux caractéristiques particulières des films minces :

- structure granulaire des échantillons
- déviation par rapport à la composition stoechiométrique
- centres divers

IV.1.1. Structure granulaire

Les couches vaporisées sont constituées de grains et leurs propriétés ne dépendront pas uniquement de la masse déposée, mais surtout de la façon dont se répartissent ces cristallites. Les études de structure nous ont permis de contrôler que ces grains ne constituaient pas un tapis amorphe mais, au contraire, un tapis polycristallin avec orientation préférentielle.

Cette constitution granulaire peut se manifester par la présence d'une résistance parasite en série avec chaque microcristal et due, plus particulièrement, à l'existence de joints de grains. On peut envisager, d'autre part, que des barrières de potentiel intercristallites augmentent la résistance des films déposés. Le caractère non ohmique de nos couches suggère qu'un effet parasite, dont l'intensité augmente avec la tension appliquée, soit lié à ces barrières de potentiel. En outre, le recuit provoque certainement d'autres effets tels que la diffusion d'impuretés, le réarrangement de défauts du réseau et la diffusion d'oxygène de l'air facilitée par la grande surface de contact et la présence des joints de grains.

IV.1.2. Lacunes dans le réseau

Les conditions de préparation des couches vaporisées laissent prévoir une composition non stoechiométrique avec excès de cadmium, la déviation par rapport au composé défini étant plus grande

.../...

que pour un monocristal. Celle-ci peut se traduire de deux manières. Les atomes de cadmium supplémentaires se placent en position interstitielle dans le réseau cristallin de base ; on peut aussi avoir des lacunes soufre entourées de quatre atomes de cadmium. Nous penchons plutôt pour l'existence de lacunes soufre (défauts de Schottky) qui se comporteraient électrostatiquement comme des charges positives puisque la place inoccupée correspond, normalement, à des ions S^{--} . Par suite, le potentiel coulombien de ces charges peut piéger ou libérer des électrons. Si deux électrons sont capturés, l'ensemble est neutre et constitue un centre F' . Par contre, l'ionisation d'un tel centre ou le piégeage d'un seul électron par une lacune correspond à la création de niveaux accepteurs.

Il est cependant certain que le réseau n'est pas parfait et qu'il existe au départ, malgré la présence d'un excès de cadmium, d'autres défauts de Schottky consistant en des lacunes de cadmium. Quoi qu'il en soit, la concentration en lacunes cadmium doit être négligeable devant la concentration en lacunes soufre.

IV.1.3. Centres divers situés dans la bande interdite.

- L'introduction d'impuretés telles que l'argent ou le cuivre, produit des effets analogues à un excès de cadmium et crée des niveaux d'énergie supplémentaires dans la bande interdite. Ces niveaux accepteurs se placent, généralement, au-dessus de la bande de valence. Ainsi, les centres activateurs cuivre Cu^+ vont se comporter, électrostatiquement, comme des charges négatives Cd^{++} . Ils peuvent donc capturer des trous puis des électrons après avoir été neutralisés.

- On peut également envisager que des centres aussi divers que des lacunes de soufre ou de cadmium et des impuretés interstitielles s'assemblent pour former des défauts plus complexes dont les niveaux énergétiques correspondants sont plus éloignés de la bande de conduction. La durée de vie de ces niveaux est d'ailleurs liée au phénomène de piégeage.

Il est cependant difficile de se limiter uniquement aux niveaux introduits par les activateurs monovalents ou les déviations stoechiométriques.

D'autres facteurs interviennent dans le mécanisme de la photoconductivité des couches de sulfure de cadmium.

- Les conditions de préparation font intervenir des paramètres qu'il est malaisé de contrôler : l'exposition de la source de poudre à l'air avant la vaporisation, les impuretés métalliques introduites par le support chauffant et l'influence des gaz résiduels.

- La surface du film déposé est un défaut dans le réseau cristallin et un nombre important de niveaux d'impuretés correspondant à cette désorganisation de la structure vient se situer dans la bande interdite. Ils piégeront, selon leur position, des électrons libres ou des trous appartenant au volume de l'échantillon et leur présence influe sur la position du niveau de Fermi.

IV.2. INTERPRETATION DES RESULTATS

=====

Pour interpréter nos divers résultats, nous adopterons un modèle simplifié qui comprendra :

- des états énergétiques, thermiquement stables, profonds dans la bande interdite. Nous les attribuerons au cuivre ou à d'autres centres accepteurs.
- des pièges plus ou moins rapprochés de la bande de conduction, en équilibre thermique avec cette bande ; ces trappes superficielles pourraient correspondre, en particulier, aux lacunes soufre ou à des centres plus complexes.

IV.2.1. Nature et densité des pièges

L'énergie d'ionisation et les sections de capture des centres superficiels pour les électrons libres ont été déterminées par divers auteurs aussi bien pour les couches vaporisées (20)(47)(48) que pour les monocristaux (3)(46).

Les états proches de la bande de conduction sont distribués de manière discrète mais continue au point de vue énergétique. Certains niveaux ($\Delta E = 0,05$ et $\Delta E = 0,14$ eV) sont plus denses et peuvent être attribués aux défauts du réseau ou aux lacunes soufre (46). Leur section de capture est, respectivement, de 10^{-24} et de 10^{-22} cm².

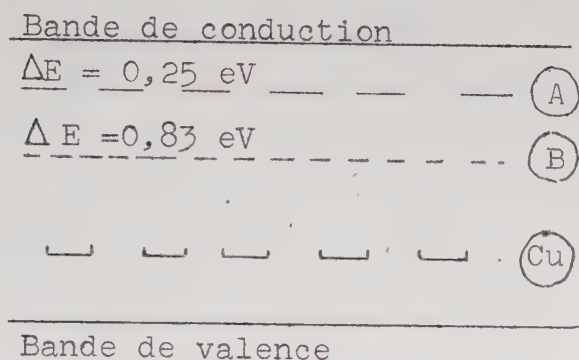
Les états situés à 0,25 eV, que l'on désignera centres A, sont encore plus nombreux et possèdent des sections transversales de capture de 10^{-23} à 10^{-24} cm². Woods et Nicholas (46) pensent que leur présence correspond à une association de lacunes soufre. Les centres A existent surtout quand l'échantillon est maintenu dans l'obscurité après avoir été chauffé à 100°C. Une irradiation de photons provoque une forte diminution de la densité des trappes A, qui est compensée par la création de trappes localisées à 0,41 eV et 0,83 eV. Ces dernières ($\Delta E = 0,83$ eV) que nous appellerons centres B, sont créées par une lumière incidente de longueur d'onde 5400 Å (vert) et possèdent une section de capture de l'ordre de 10^{-14} cm². Ils existent uniquement dans le cas d'un échantillon non stoechiométrique avec excès de cadmium et disparaissent pour être remplacés par des centres A quand on chauffe l'échantillon.

Les pièges, tels que $\Delta E = 0,41$ eV, se comportent de la même manière mais sont créés par un rayonnement de longueur d'onde 7100 Å.

Ces trappes correspondent à une association plus complexe de défauts qui serait détruite quand les porteurs piégés sont éjectés dans la bande de conduction.

Dans tous les cas, la densité des pièges d'une couche vaporisée est supérieure à celle des monocristaux (10^{14} à 10^{16} cm^{-3}). Pour un film mince, elle varie de 10^{19} à 10^{22} cm^{-3} , selon le mode de préparation de la couche (traitement thermique et processus d'activation).

Dans notre étude, les couches minces de CdS sont toujours éclairées en lumière verte : les centres A (0,25 eV) seront prédominants dans l'obscurité et les centres B (0,83 eV) à l'éclairement.



On trouvera, d'autre part, une forte densité de niveaux correspondant au cuivre généralement situés à 1,7 eV au-dessous de la bande de conduction (3).

L'existence de ces 3 états principaux A, B, Cu, de forte densité, n'exclut pas, bien entendu, la présence d'autres états discrets dans la bande interdite.

IV.2.2. Etude des résultats

Dans une couche vaporisée non dopée, on peut donc considérer que la densité des trappes est plus importante que la densité des centres accepteurs.

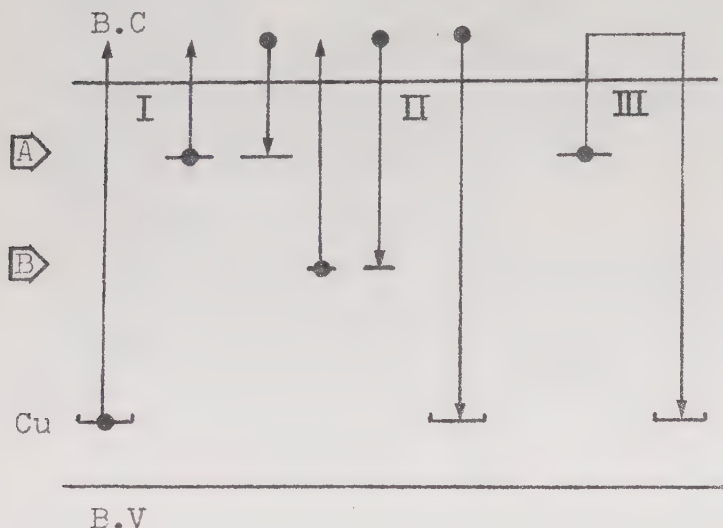
La résistivité faible à la température ambiante est due à l'importance des échanges entre les états superficiels (0,05 eV, 0,14 eV et 0,25 eV) et la bande de conduction. Le coefficient qui régit cet équilibre thermique est constant pour un éclairement donné et dépend uniquement des facteurs de Boltzmann $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ donc de ΔE et de T (cf. § III.2.2).

On peut associer, plus particulièrement, les propriétés photoélectriques et la luminescence des échantillons à la présence de centres accepteurs (§ III.3).

La cinétique du photocourant, après arrêt de l'éclairement, est due essentiellement à la grande densité des trappes. Les niveaux énergétiques tels que le cuivre, ou des centres plus complexes associant plusieurs lacunes soufre, déterminent la durée de vie des électrons ou des trous. Le temps de réponse du photocourant est affecté, au contraire, par la concentration en pièges (§ III.4).

Au cours d'un éclairement, l'excitation optique crée des trous libres qui sont capturés soit par des centres cuivre suffisamment éloignés de la bande de valence (1 eV) pour que l'activation thermique intervienne peu, soit par des centres dus aux défauts du réseau et jouant le même rôle.

Aussi, en illuminant un échantillon, nous créons des paires de porteurs libres (0), les trous étant rapidement piégés. Par contre, un équilibre s'établit entre la vitesse de création des porteurs, donc des électrons libres, et les phénomènes de piégeage (I) ou de recombinaison (II) de ces électrons. L'équilibre est d'autant plus long à s'établir que l'influence du piégeage est importante.



Quand on a atteint cet équilibre et que l'on arrête l'irradiation de photons, les électrons situés dans la bande de conduction se recombinent directement (II) dans les niveaux fondamentaux, mais il faut aussi vider les pièges à électrons par effet thermique (III). Ces électrons excités thermiquement dans la bande de conduction, retomberont ensuite dans un centre de capture où ils se recombinent avec un trou.

Le temps de réponse du photocourant pourra être très différent de la durée de vie des électrons libres. Si la concentration des pièges est de 10^{20} et le nombre de porteurs de 10^6 seulement, on voit que le temps nécessaire à la diminution du photocourant sera de plus de 10^{14} fois la durée de vie de l'électron libre. En considérant que celle-ci est de 10^{-6} seconde, on peut donc s'attendre à des temps de réponse de 10^8 secondes.

Pour de faibles éclaircissements (microwatt), nous avons effectivement un nombre peu élevé de porteurs libres et des temps de réponse très importants.

Dans le cas de la croissance du photocourant, la forte densité des pièges à électrons porte à croire que les premiers porteurs créés par irradiation photonique seront immédiatement piégés et qu'un temps assez long sera nécessaire pour obtenir l'état d'équilibre et la saturation du photocourant.

Quand on analyse les courbes de décroissance, on peut distinguer une première partie très rapide due à la recombinaison directe des porteurs libres, une deuxième région intermédiaire où, parallèlement aux recombinaisons directes, les états superficiels les plus rapprochés de la bande de conduction se vident. La deuxième partie qui décroît très lentement serait plutôt associée au vidage des niveaux plus profonds (0,83 eV) et se fait exponentiellement avec le temps.

C O N C L U S I O N

--==--

Au cours de ce travail, nous avons étudié la photoconductivité des films minces de sulfure de cadmium vaporisés sous vide et nous nous sommes efforcé d'interpréter, qualitativement, les résultats obtenus.

Nous avons remarqué la grande influence de la structure cristalline et de l'aspect granulaire sur les propriétés des échantillons observés : la résistivité croît de 1 à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ avec la durée des recuits et l'activation des échantillons ; la mobilité dépend aussi de la structure mais surtout des barrières intercristallines. Les écarts de la composition stoechiométrique et l'introduction d'impuretés entraînent des modifications des caractéristiques que nous avons précisées. La comparaison avec les monocristaux montre, essentiellement, une différence dans la densité des pièges. Seules sont affectées les propriétés qui en dépendent et, en particulier, les phénomènes transitoires sous des éclaircissements peu intenses. Aux basses températures, la conductivité est faible à cause du manque de porteurs, elle croît quand l'excitation thermique des électrons piégés augmente.

Nous avons surtout étudié les variations de divers facteurs en fonction des traitements thermiques sous atmosphère active. On peut ainsi améliorer les paramètres technologiquement intéressants, notamment la résistivité. D'autres auteurs y sont parvenus différemment en procédant à une recristallisation macroscopique des dépôts (44).

Un développement possible de cette étude serait d'obtenir des renseignements nombreux et précis sur la structure électronique du sulfure de cadmium en utilisant des méthodes plus fines (observations sous vide ou atmosphère contrôlée). La cinétique du photocourant devrait alors permettre de déterminer la nature et la densité des pièges à électrons. Il serait, d'autre part, intéressant d'examiner les propriétés de surface des échantillons vaporisés et de préciser l'influence, sur les propriétés photoconductrices de CdS, des atomes étrangers adsorbés.

Notons enfin que l'importance théorique de ces films minces n'est pas leur seul intérêt. La tendance actuelle à la miniaturisation des composants électroniques conduit à envisager la fabrication de diodes et de triodes par évaporation sous vide de CdS. (48)(49). Les contacts sont alors émetteurs (indium) ou collecteurs (tellure, graphite). Le courant résultant de l'application d'une tension à la cellule est limité par la charge d'espace. Il reste encore à expliquer certains phénomènes (augmentation brusque du courant inverse, par exemple) et seule une étude théorique complète, basée sur des examens systématiques analogues à ceux que nous avons menés, permettra de le faire.

-:-:-

BIBLIOGRAPHIE

1 - Ouvrages Généraux

- R.H. BUBE. Photoconductivity of Solids. J.Wiley & Sons. New-York. 1960.
E. SPENKE. Les semi-conducteurs électroniques. Dunod. 1959.

2 - Références des Périodiques

- 1- R.W. SMITH. Phys. Rev. 1957, 105, 900-904.
- 2- D. SHAW. B.J.Appl.Phys. 1961, 12, 337.
- 3- AVINOR. Thèse. Amsterdam 1959.
- 4- H.S. SOMMERS, R.E. BERRY, I. SOCHARD. Phys.Rev. 1956, 101, 987.
- 5- G. DIEMER, W. HOOGENSTRAATEN. J.Phys.Chem.Solids. 1957, 2, 119.
- 6- R.H. BUBE, M. THOMSEN. J.Chem.Phys., 1955, 23, 15.
- 7- R. FRERICH. Phys.Rev., 1947, 72, 594.
- 8- B.C. WOODS. Brit.J.App.Phys., 1959, 10, 529-530.
- 9- D.C. REYNOLDS, S.J. CZYZACK. Phys.Rev., 1950, 79, 543.
- 10- S.J. CZYZACK, D.J. CRAIG, C.E. CAIN, D.C. REYNOLDS.
J.Appl.Phys., 1952, 23, 932.
- 11- P. PEIRONNET, M. FOUCHE, M. MARTINEAU. C.R.Acad.Sc., 1958, 246, 1572.
- 12- S. IBUKI. J.Phys.Soc.Jap., 1959, 14, n°9, 1181.
- 13- W.W. PIPER, S.J. POLICH. J.App.Phys., 1961, 32, 1278.
- 14- R.E. AITCHINSON. Nature. 1951, 167, 812.
- 15- S.V. FORGUE, R. GOODRICH, A.D. COPE. R.C.A.Rev. 1951, 12, 335.
- 16- R.C. NELSON. J.Opt.Soc.Amer. 1955, 45, 774.
- 17- C. FELDMAN, M.O'HARA. J.Opt.Soc.Amer., 1957, 47, 300.
- 18- J.M. GILLES, VAN J.CAKENBERGHE. Nature., 1958, 182, 862.
- 19- L.R. KOLLER, H.D. COGHILL. J.Electrochem.Soc., 1960, 107, 973.
- 20- J. DRESNER, F.V. SHALLCROSS. J.Appl.Phys., 1963, 34, 2390.
- 21- P. PINARD. Thèse. Lyon. 1964.
- 22- J.P. PARIS. Thèse. Lyon (en cours de publication).
- 23- R.E. HÖNIG. R.C.A.Rev., 1957, Juin, 195.
- 24- W. VEITH. C.R.Acad.Sc., 1950, 236, 947.
- 25- P. GOERCCKE. Ann.Telec., 1951, 6, 325.
- 26- J. GOTTESMAN, W.F.C. FERGUSON. J.Opt.Soc.Amer., 1954, 44, 368.

- 27- Q. KUWABARA. J.Phys.Soc.Japan., 1954, 2, 97.
- 28- E.F. GROSS, B.S. RAZBIRIN, B.N. SAFAROV. Fiz.tv.tela. 1960, 2, 2945.
- 29- K.V. SHALIMOVA, A.F. ANDRUSHKO, V.A. DMITRIEV, L.P. PAVLOV.
Kristallografia. 1963, 8, 618.
- 30- SMITH, ROSE. Phys.Rev. 1953, 92, 857.
- 31- SMITH. Phys.Rev. 1955, 97, 1525-30.
- 32- CLARCK, WOODS. J.Sc.Inst. 1965, 2, 51.
- 33- KROGER, DIEMER, KLASSENS. Phys.Rev. 1956, 103, 279.
- 34- Revue Technique Philips. 1940, 5, n° 3.
- 35- F. DAVOINE, R. GAUTHIER, A. NOUAILHAT. J.Microsc.Elec. 1963, 2, 135.
- 36- E.F. GROSS, B.V. NOVIKOV. Sov.Phys.Solid State. 1959, 1, 321.
- 37- G. WLERICK, F. PREGERMAIN. J.Phys.Rad. 1954, 15, 757.
- 38- J.M. GILLES, J. VAN CAKENBERGHE. Solid State Phys.Elect.Telec.
1960, 2, 900.
- 39- P. PINARD, J.P. PARIS, G. MATTEUDI. C.R.Acad.Sc.Paris, 1964, 259, 2187.
- 40- H. SHENKER. J.Phys.Chem.Solids. 1961, 19, 1.
- 41- C. LANGEREIS. cf Thèse AVINOR (3) Communication privée.
- 42- G. WLERICK. Thèse. Paris. 1954.
- 43- J.L. MACQUERON, A. NOUAILHAT, F. DAVOINE. C.R.Acad.Sc. 1964, 258, 845.
- 44- ADDISS. Trans.10th Nat.Vacuum Symp.Amer.New-York. 1963, 354.
- 45- W.C. BOESMAN, G.G. AVIS. Trans.10th Nat.Vacuum Symp.Amer. New-York
1963, 364-367.
- 46- J. WOODS, K.H. NICHOLAS. Brit.J.Appl.Phys. 1964, 15, 1361.
- 47- R. CHAVES. C.R. Acad.Sc. Paris, 1962, 254, 2316.
- 48- J. DRESSNER, F.V. SHALLCROSS. Solid State Electron. 1962, 5, 205.
- 49- R. ZULEEG. Solid State Elect. 1963, 6, 193.

-:-:-:-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - RAPPEL DE QUELQUES ELEMENTS RELATIFS A L'EFFET PHOTOCONDUCTEUR

- I.1. Equation générale
- I.2. Impuretés. Pièges. Centres de recombinaison
- I.3. Autres définitions

CHAPITRE II - PREPARATION DES ECHANTILLONS

- II.1. Fabrication des monocristaux
- II.2. Préparation des couches vaporisées
 - II.2.1. Dispositif expérimental
 - II.2.2. Méthode de préparation
 - II.2.3. Influence de divers facteurs
- II.3. Traitements thermiques et activation
 - II.3.1. Traitement thermique
 - II.3.2. Activation des échantillons
- II.4. Propriétés optiques et structures
 - II.4.1. Propriétés optiques
 - II.4.2. Structure
 - II.4.2.1. Microscopie électronique
 - II.4.2.2. Radiocristallographie

CHAPITRE III - ETUDES EXPERIMENTALES DES COUCHES VAPORISEES

- III.1. Etudes préliminaires
 - III.1.1. Réalisation des électrodes
 - III.1.2. Méthode de mesure
 - III.1.3. Mesures préliminaires effectuées sur des monocristaux.
 - III.1.3.1. Photoconductivité
 - III.1.3.2. Luminescence
- III.2. Caractéristiques d'obscurité des films minces
 - III.2.1. Courant d'obscurité
 - III.2.2. Détermination de la résistivité
 - III.2.3. Coefficient d'émission secondaire
 - III.2.4. Variation de la résistivité d'obscurité avec la tension appliquée
 - III.2.5. Influence de la température sur le courant d'obscurité
 - III.2.6. Conclusion

- III.3. Photoconductivité et luminescence des films minces
 - III.3.1. Réponse spectrale des couches vaporisées
 - III.3.2. Luminescence
 - III.3.3. Conclusion
- III.4. Réponse à un éclairnement monochromatique
 - III.4.1. Mesure de l'intensité lumineuse
 - III.4.2. Examen préliminaire des courbes de réponse
 - III.4.3. Etudes des courbes de décroissance du photocourant
 - III.4.4. Réponse à une impulsion lumineuse

CHAPITRE IV - ESSAI D'INTERPRETATION THEORIQUE

- IV.1. Caractéristiques principales des films minces
 - IV.1.1. Structure granulaire
 - IV.1.2. Lacunes dans le réseau
 - IV.1.3. Activeurs
- IV.2. Interprétation des résultats
 - IV.2.1. Modèle adopté
 - IV.2.2. Densité des pièges
 - IV.2.3. Etude des résultats

CONCLUSION

-:-:-:-

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

PHOTOADSORPTION ET PHOTODESORPTION DE L'OXYGENE

-:-:-:-:-

Vu :

Les Membres du Jury

R. BERNARD, Président

S. TEICHNER

F. DAVOINE

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 2 Avril 1965

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université
P. LOUIS

-:-:-:-:-

